

Rec'd PET/PTO 28 JAN 2000

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 國際公開日
2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)

PCT

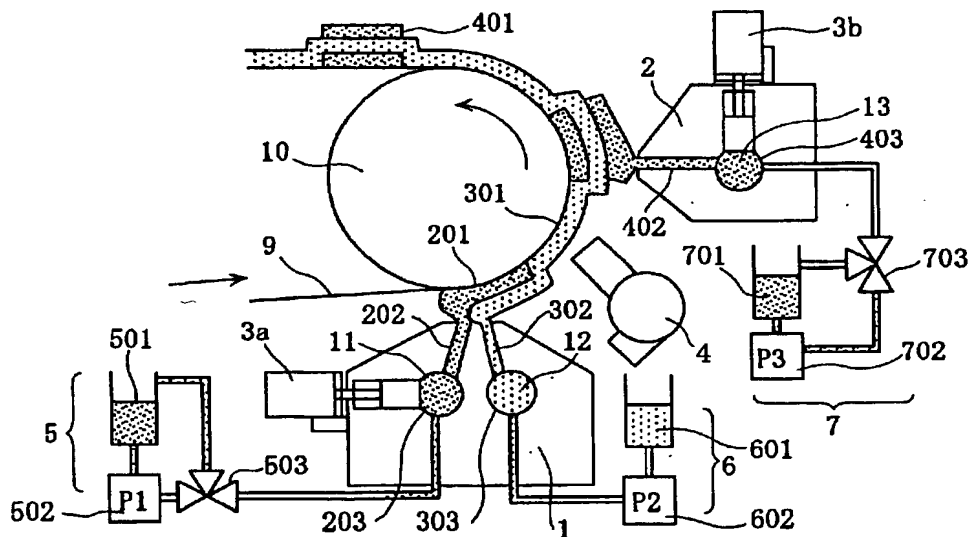
(10) 国際公開番号
WO 2004/012291 A1

- | | | |
|--|-------------------------|---|
| (51) 国際特許分類 ⁷⁾ : | H01M 8/02, 8/10 | (72) 発明者; および |
| (21) 国際出願番号: | PCT/JP2003/009511 | (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 泉 伸太郎
(IZUMI, Shintaro) [JP/JP]; 〒547-0021 大阪府 大阪市
平野区喜連東4-4-13-507 Osaka (JP). 上木原
伸幸 (KAMIKIHARA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒573-0066
大阪府 枚方市 伊加賀西町2-2-902 Osaka (JP).
渡辺 勝 (WATANABE, Masaru) [JP/JP]; 〒663-8186 兵
庫県 西宮市 上鳴尾町3-32 Hyogo (JP). 尾崎 祐介
(OZAKI, Yusuke) [JP/JP]; 〒560-0085 大阪府 豊中市
上新田1丁目10-41-505 Osaka (JP). 小林 美
穂 (KOBAYASHI, Miho) [JP/JP]; 〒570-0034 大阪府 守
口市 西郷通1-2-4-11 松健寮312 Osaka (JP).
上山 康博 (UEYAMA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒662-0032 兵
庫県 西宮市 桜谷町11-13-601 Hyogo (JP). |
| (22) 国際出願日: | 2003年7月28日 (28.07.2003) | |
| (25) 国際出願の言語: | 日本語 | |
| (26) 国際公開の言語: | 日本語 | |
| (30) 優先権データ: | | |
| 特願2002-220214 | 2002年7月29日 (29.07.2002) | JP |
| 特願2002-249644 | 2002年8月28日 (28.08.2002) | JP |
| (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市
大字門真1006番地 Osaka (JP). | | |

〔続葉有〕

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY FOR FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池用膜電極接合体の製造方法



(57) Abstract: A method for manufacturing a membrane electrode assembly for a fuel cell, which greatly improves the productivity and performance of the fuel cell. The method comprises a first catalyst layer forming step wherein a first catalyst layer (201) is formed by applying a noble metal-loaded first coating compound on a moving base (9), an electrolyte forming step wherein an electrolyte layer (301) is formed by applying a second coating compound, which contains a hydrogen ion-conductive resin, on the first catalyst layer (201) while the layer (201) is wet, a drying step wherein the electrolyte layer (301) is dried, and a second catalyst layer forming step wherein a second catalyst layer (401) is formed by applying a noble metal-loaded third coating compound on the dried electrolyte layer (301).

(57) 要約: 燃料電池の生産性と性能を著しく向上する燃料電池用膜電極接合体の製造方法を提供すること。走行する基材9上に、貴金属を担持した第1の塗料を塗布することにより第1の触媒層201を形成する第1の触媒層形成工程と、第1の触媒層201

〔統葉有〕

WO 2004/012291 A1



(74) 代理人: 松田 正道 (MATSUDA, Masamichi); 〒532-0003 大阪府大阪市淀川区宮原5丁目1番3号新大阪生島ビル Osaka (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(81) 指定国 (国内): CN, DE, JP, US.

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

がウェット状態の間に、水素イオン導電性を有する樹脂を含む第2の塗料を形成された第1の触媒層201に塗布することにより電解質層301を形成する電解質形成工程と、形成された電解質層301を乾燥させる乾燥工程と、貴金属を担持した第3の塗料を乾燥された電解質層301に塗布することにより第2の触媒層401を形成する第2の触媒層形成工程とを備える。

明 細 書

燃料電池用膜電極接合体の製造方法

技術分野

本発明は、固体高分子型燃料電池に使用される燃料電池用膜電極接合体を製造する燃料電池用膜電極接合体の製造方法、その製造装置、膜電極接合体、燃料電池用高分子電解質塗料、及び高分子電解質型燃料電池に関するものである。

背景技術

燃料電池は、水素を含む燃料ガスと酸素等を含む酸化剤ガスとを電気化学的に反応させて電力エネルギーを発生させるものである。燃料電池には、例えば磷酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、酸化物型燃料電池、及び高分子電解質型燃料電池などがある。

高分子電解質型燃料電池(PEFC)は、水素を含んだ燃料ガスと、空気など、酸素を含んだ酸化剤ガスとを電気化学的に反応させることで、電力と熱とを同時に発生させることができる。燃料ガスと酸化剤ガスとを併せて、反応ガスともいう。

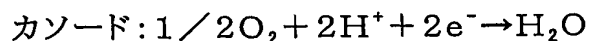
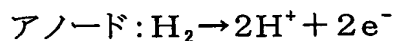
PEFCは、電解質として高分子電解質膜を使用した燃料電池であり、上記高分子電解質膜は、水素イオンを選択的に伝導する。また、PEFCは、上記高分子電解質膜を介して一対の電極が積層された構造を含む接合体を備えている。このような、高分子電解質膜と一対の電極とを含む接合体を、膜電極接合体(MEA)と呼ぶ。MEA中の上記電極には、電気化学反応を進行させるための触媒を含んだ触媒層が含まれている。上記触媒層は、高分子電解質膜に接触していればよい。

現在、電極として、触媒層とガス拡散層とを含む多孔質電極が広く用いられている。上記触媒層には、貴金属を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒が主に用いられている。また、上記ガス拡散層には、導電性と、反応ガスに対する通気性とを有しているカーボンペーパーなどが主に用いられている。

実際の電池では、上記MEAの両面に、ガス流路が設けられた、導電性を有するセパレータが配置される。上記セパレータは、反応ガスをMEAに供給し、電池反応によって生成した生成ガスや余剰な反応ガスを運び去る役割を担う。このような、MEAと一対のセパレータとからなる構造体を、単セルと呼ぶ。

上記のようにして得た単セル複数個を積層すると、積層数に応じて数ボルトから数百ボルトの電圧を出力する積層電池が得られる。このような積層電池を、燃料電池スタック（あるいは一般に、燃料電池）と呼ぶ。

MEAの燃料極（アノード）および酸化剤極（カソード）では、それぞれ、以下の反応式に示す反応が生じる。



アノードで発生した電子は、外部回路を通じてカソードへ移動する。それと同時に、アノードで発生した水素イオンは、高分子電解質膜を介してカソードへ移動し、発電が行われる。

高分子電解質型燃料電池を構成する膜電極接合体は、上述したように電解質層と、その電解質層の表裏にある触媒層とから成り、触媒層の一方を水素極、他方を酸素極と呼ぶ。

水素極に水素を、酸素極に酸素を供給することにより、水素は水素極の触媒によって水素イオンとなって電解質層内を移動し、酸素極の触媒反応により酸素と反応して水になる。この過程で酸素極から水素極へ電子が移動する。

このような膜電極接合体は、次のようにして作成される。

すなわち、図10～図13に従来の膜電極接合体の製造方法を示す。この製造方法を以下従来の印刷方式と呼ぶ。

まず、従来の印刷方式では、図10に示すように押し出し成型機17で溶解した高分子電解質15を基材9a上に帯状に塗布することによって、基材9aと基材9a上に形成された高分子電解質15とからなる高分子電解質のシートが押し出し成形される。

次に、図11に示すように、基材9bと基材9b上に形成された第一の触媒層201(水素極)とからなる第一の触媒層のシートを必要な形状に裁断する。なお、この第一の触媒層のシートは、図10で説明した押し出し成形と同様の製造工程で成形したものである。なお、第一の触媒層201は水素極として機能するものである。

さらに、図12に示すように、図11の工程で裁断した第一の触媒層のシートを図10の工程で成形した高分子電解質のシートに熱転写する。すなわち、基材9a上に形成された高分子電解質301に、裁断した第一の触媒層のシートを熱転写ロールにより押圧及び加熱する。つまり、高分子電解質層301に第一の触媒層201が熱転写ロールにより押圧され加熱される。このように熱転写ロール18によって加熱及び押圧することによって、高分子電解質層301に第一の触媒層201が熱転写される。

最後に、図13に示すように、図12で熱転写された高分子電解質層301及び第一の触媒層201を反転し、高分子電解質のシートの基材9aを除去する。そして、高分子電解質層301上に印刷用金型19を配置し、印刷用金型19に第二の触媒層401用の塗料を充填し、過剰な塗料を印刷用刃先20を掃引することにより除去する。このように第二の触媒層401は印刷により形成される。なお、第二の触媒層401は酸素極として機能するものである。なお、第二の触媒層401の塗料は、カーボンブラックの微粒子に貴金属を担持したカ

ーボン粉末を触媒体とし、前記触媒体に結合剤樹脂と溶媒とを混合したものをを用いる。

このように上記図10から図13までの工程を経ることによって第一の触媒層201、高分子電解質層301、及び第二の触媒層401から構成される膜電極接合体が製造される。

なお、上記の印刷方式では、第一の触媒層のシートを高分子電解質のシートに熱転写してから、高分子電解質のシートに第二の触媒層401を印刷するとして説明した。すなわち、第一の触媒層201を転写により形成し、第二の触媒層401を印刷により形成するとして説明したが、これに限らず、第一の触媒層201及び第二の触媒層401をともに転写により形成してもよく、またともに印刷により形成しても構わない。また、第一の触媒層201及び第二の触媒層401を形成する順序はいずれを先に形成しても構わず、その場合第一の触媒層201及び第二の触媒層401をそれぞれ転写及び印刷のいずれの方法により形成しても構わない。

次に、上記印刷方式とは異なった膜電極接合体の製造方法について、図14を参照して説明する。なお、この製造方法を以下従来のロール方式と呼ぶ。図14において、1はノズルであり、5は塗料供給装置であり、9は基材であり、10はロールであり、11は第一の触媒層用の塗料である。また塗料供給装置5はタンク501及びポンプ502から構成される。第一の触媒層の塗料11は、カーボンブラックの微粒子に貴金属を担持したカーボン粉末を触媒体とし、前記触媒体に結合剤樹脂と溶媒とを混合したものをを用いる。

次に、従来のロール方式の動作を説明する。

タンク501には第1の触媒層用の塗料11が貯蔵されている。第1の触媒層用塗料11は、ポンプ502を経由してノズル1から、ロール10上を走行するフープ状の基材9上に帯状に連続的に塗布される。なお、第1の触媒層用塗料11を間欠的に基材9上に塗布してもよい。このように第一の触媒層用塗料1

1が塗布された基材9は、乾燥後に一旦巻き取られる。このようにして基材9上の第一の触媒層が形成される。

次に、巻き取られた基材9の第1の触媒層が形成された面に図14と同様の工程により電解質層用の塗料を帯状に塗布する。そして、電解質層用の塗料が塗布された基材9は、乾燥後に一旦巻き取られる。このようにして基材9上に第一の触媒層及び電解質層の2層が形成される。

さらに、巻き取られた基材9の電解質層が形成された面に図14と同様の工程により第二の触媒層用の塗料を帯状に塗布する。そして、第二の触媒層用の塗料が塗布された基材9は、乾燥後に一旦巻き取られる。このようにして基材9上に第一の触媒層、電解質層、及び第二の触媒層の3層が形成される。

最後に、基材9上に形成された第1の触媒層、電解質層、及び第二の触媒層を所定の形状に裁断することにより膜電極接合体が得られる。

なお、図14ではノズル1を用いて膜電極接合体を製造したが、ノズル1の代わりに、図15に示すように印刷用刃先20及び液溜まりの底を形成する板21及び塗膜の厚みを調整する刃先22を用いることも出来る。なお、図15の方法はノズル1の代わりに印刷用刃先20、板21、刃先22を用いること以外は、図14の製造方法と同様であるので説明を省略する。

また、従来の膜電極接合体を用いて発電を行う際、第二の触媒層(酸素極)よりも第一の触媒層(水素極)の方がより多くの反応が起こる。従って、第一の触媒層(水素極)と第二の触媒層(酸素極)とで触媒の量が同じ場合には、第一の触媒層(水素極)で発生される水素イオンが余剰になり、効率が悪い。このため、第一の触媒層(水素極)よりも第二の触媒層(酸素極)の方が触媒となる白金などの貴金属を多く含ませたり、あるいは、第一の触媒層(水素極)よりも第二の触媒層(酸素極)の厚みを厚くする等の工夫がなされていた。

また、上記とは異なる膜電極接合体の作製方法として、熱プレス法と呼ば

れる方法がある。すなわち、まず、触媒に、溶剤と、結合剤となる樹脂などを混合して触媒塗料を作製する。次に、ガス拡散層、例えば、撥水処理を施したカーボンペーパーなどに上記触媒塗料を塗布して乾燥させ、触媒層を形成して多孔質電極を作製する。続いて、上記のように作製した多孔質電極を高分子電解質膜の両面から熱プレスなどにより接着し、MEAが完成する。

また、上記で一部説明したが、膜電極接合体の作製方法として転写法と呼ばれる方法がある。すなわち、高分子電解質膜の表面に触媒塗料を塗布して乾燥させ、触媒層を直接形成する方法や、フィルムなどの基材上に触媒層をあらかじめ作製しておき、高分子電解質膜に転写する方法などがあげられる。

しかしながら、従来の印刷方式及び従来のロール方式では、第一の触媒層、電解質層、及び第二の触媒層の各層を個別に塗布して形成するため生産性が低いという課題がある。

また、従来のロール方式では、第一の触媒層を完全に乾燥させてから巻き取っていた。第一の触媒層を巻き取る前に、第一の触媒層を完全に乾燥させた場合、第一の触媒層内に多数の空隙ができ、多孔度の高い層を形成する。従って、第一の触媒層の上に電解質層の原料となる塗料を塗布するとき、第一の触媒層内に形成された空隙内に電解質層の塗料が浸入し、その結果、電氣的性質が悪くなるという結果が出るがあった。

すなわち、従来のロール方式では、第一の触媒層を乾燥させることによって形成された空隙内に電解質層の塗料が進入して電氣的性質が悪くなるという課題がある。

また、従来のロール方式では、電解質層の原料となる塗料と第二の触媒層の原料となる塗料を同時に塗布した場合、前記電解質層の原料となる塗料が流動し、電解質層の膜厚が乱れたり、また、第一の触媒層と第二の触媒層とが接触したりして、その結果、電氣的性質が悪くなるという結果がでることが

あった。すなわち、第二の触媒層の原料となる塗料に比べて電解質層の原料となる塗料は粘度が低い。従って、電解質層の原料となる塗料は、第二の触媒層の原料となる塗料より流動しやすい。このことにより、電氣的性質が悪くなる。

すなわち、従来のロール方式で、電解質の原料となる塗料と第二の触媒層の原料となる塗料とを同時に塗布することは、電氣的性質が悪くなるので不可能であるという課題がある。

また、従来の膜電極接合体では、第一の触媒層より第二の触媒層の方が白金などの貴金属を多く含む工夫や、第一の触媒層より第二の触媒層の方が厚みを厚くするなどの工夫がなされているものの、膜電極接合体の内部抵抗をより小さくしたいという要望がある。

すなわち、従来よりも膜電極接合体の内部抵抗をより低くしたいという課題がある。

また、上記従来の熱プレス法や転写法では、以下のような問題が起きる可能性があった。

1. 高分子電解質層および／または触媒層の各層を個別に作製した後にプレスなどを行う場合、工程数が多く、MEAの生産性を上げることが難しい。

2. MEA各層の接着を、各層を作製した後に行う場合、触媒層と高分子電解質膜との接着には微妙な調整が要求され、両者の界面に微小な隙間が生じるなど、触媒層と高分子電解質膜とが分離することがあった。このようなMEAを用いた場合、電池の性能を十分に発揮することができない。

3. 触媒塗料を高分子電解質膜の表面に直接塗布する場合、高分子電解質膜の機械的強度が一般的に小さい点や、高分子電解質膜が触媒塗料に含まれる溶剤成分によって溶解したり、膨潤したりする点などが問題となり、良好なMEAが得られないことがあった。この場合、高分子電解質膜を挟んだ触媒層同士が短絡し、リークなどの原因となる可能性がある。

上記した問題を解決する方法として、基材上に、触媒塗料、高分子電解質塗料、触媒塗料を順に、ほぼ同時に塗布、積層する「同時塗布工法」が開発されてきている。同時塗布工法では、各塗料からなる層（塗料層）の乾燥前に次の塗料が塗布され、積層後にまとめて乾燥処理されるため、乾燥後の触媒層および高分子電解質層について各層間の分離がおきにくい。また、工程数を減らすことが可能で、さらに基材を連続して移送すればMEAの連続生産も可能となり、生産性を向上させることができる。

しかし、上記同時塗布工法では、最上層となる触媒層（高分子電解質層上に形成される触媒層）の表面に大きな亀裂が生じる可能性がある。原因として、乾燥時における触媒塗料層の体積収縮が、下層である高分子電解質塗料層の流動性の影響を受け、乾燥後の触媒層表面の大きな亀裂に発展する機構などが考えられる。触媒層表面に大きな亀裂が発生した場合、触媒層の触媒密度が小さくなったり、亀裂の部分から触媒層が欠落したりすることで、電池の放電率やサイクル寿命特性が低下することがある。

発明の開示

本発明は、上記課題を考慮し、燃料電池の生産性と性能を著しく向上する燃料電池用膜電極接合体の製造方法、燃料電池用膜電極接合体の製造装置、及び膜電極接合体を提供することを目的とするものである。

すなわち、本発明は、上記課題を考慮し、生産性が高い燃料電池用膜電極接合体の製造方法、及び燃料電池用膜電極接合体の製造装置を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、上記課題を考慮し、第一の触媒層に形成された空隙内に電解質層の塗料が進入して電氣的性質が悪くなることがない燃料電池用膜電極接合体の製造方法、及び燃料電池用膜電極接合体の製造装置を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、上記課題を考慮し、電解質の原料となる塗料と第二の塗料の原料となる塗料とを同時に塗布しても、電氣的性質が悪くならない燃料電池用膜電極接合体の製造方法、及び燃料電池用膜電極接合体の製造装置を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、上記課題を考慮し、従来よりも膜電極接合体の内部抵抗がより低い膜電極接合体を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、上記課題を考慮し、最上層となる触媒層の表面に大きな亀裂が生じず、電池の放電率やサイクル寿命が低下しない燃料電池用膜電極接合体、燃料電池用膜電極接合体の製造方法、燃料電池用高分子電解質塗料、及び高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とするものである。

上述した課題を解決するために、第1の本発明は、走行する基材上に、第1の塗料を塗布することにより第1の触媒層を形成する第1の触媒層形成工程と、

前記第1の触媒層がウェット状態の間に、第2の塗料を、前記第1の触媒層に塗布することにより電解質層を形成する電解質形成工程と、

前記電解質層を乾燥させる乾燥工程と、

第3の塗料を、乾燥された前記電解質層に塗布することにより第2の触媒層を形成する第2の触媒層形成工程とを備え、

前記第1の触媒層及び前記第2の触媒層は、それぞれ水素極及び酸素極である、またはそれぞれ酸素極及び水素極である燃料電池用膜電極接合体の製造方法である。

また、第2の本発明は、前記乾燥工程は、乾燥温度が20℃以上150℃以下の範囲である第1の本発明の燃料電池用膜電極接合体の製造方法である。

また、第3の本発明は、前記乾燥工程は、熱風出口部と前記電解質層との距離が10mm以上500mm以下の範囲にある第1または2の本発明の燃料

電池用膜電極接合体の製造方法である。

また、第4の本発明は、前記乾燥工程は、前記熱風出口部から10mmの場所の熱風の流速が秒速1m以上20m以下の範囲にある請求項3の本発明の燃料電池用膜電極接合体の製造方法である。

また、第5の本発明は、走行する基材上に、第1の塗料を塗布することにより第1の触媒層を形成する第1の触媒層形成手段と、

前記第1の触媒層がウェット状態の間に、第2の塗料を、形成された前記第1の触媒層に塗布することにより電解質層を形成する電解質形成手段と、

前記電解質層を乾燥させる乾燥手段と、

第3の塗料を、乾燥された前記電解質層に塗布することにより第2の触媒層を形成する第2の触媒層形成手段とを備え、

前記第1の触媒層及び前記第2の触媒層は、それぞれ水素極及び酸素極である、またはそれぞれ酸素極及び水素極である燃料電池用膜電極接合体の製造装置である。

また、第6の本発明は、水素極と、

前記水素極上に形成された電解質層と、

前記電解質層上に形成された酸素極とを備え、

前記酸素極の方が前記水素極よりも前記電解質層に接触する面積が大きい燃料電池用膜電極接合体である。

また、第7の本発明は、第1の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂とを含む第1の塗料を基材上に塗布して第1の層を形成する第1の工程と、

水素イオン伝導性を有する樹脂を含む第2の塗料を前記第1の層上に塗布して第2の層を形成する第2の工程と、

前記第2の層の乾燥前に、第2の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂と溶剤とを含む第3の塗料を前記第2の層上に塗布して第3の層を形成し、前

記第1の層と前記第2の層と前記第3の層とを含む積層体を作製する第3の工程とを備え、

前記溶剤が、1気圧下における沸点が120℃以上である有機溶媒を40重量%以上の割合で含み、

前記積層体を乾燥する乾燥工程のうち90%以上の工程における温度が60℃から80℃までの範囲にある、燃料電池用膜電極接合体の製造方法である。

また、第8の本発明は、第1の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂とを含む第1の塗料を基材上に塗布して第1の層を形成する第1の工程と、

水素イオン伝導性を有する樹脂を含む第2の塗料を前記第1の層上に塗布して第2の層を形成する第2の工程と、

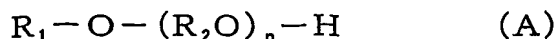
前記第2の層の乾燥前に、第2の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂と溶剤とを含む第3の塗料を前記第2の層上に塗布して第3の層を形成し、前記第1の層と前記第2の層と前記第3の層とを含む積層体を作製する第3の工程とを備え、

前記溶剤が、20℃における飽和蒸気圧が1.06kPa(8mmHg)以下である有機溶媒を40重量%以上の割合で含み、

前記積層体を乾燥する乾燥工程のうち90%以上の工程における温度が60℃から80℃までの範囲にある、燃料電池用膜電極接合体の製造方法である。

また、第9の本発明は、前記溶剤が、20℃における飽和蒸気圧が0.20kPa(1.5mmHg)以下である有機溶媒を含む、第8の本発明の燃料電池用膜電極接合体の製造方法である。

また、第10の本発明は、前記有機溶媒が、以下に示す一般式(A)で示される化合物を含む、第7～9の本発明のいずれかの燃料電池用膜電極接合体の製造方法である。



ただし、前記一般式(A)において、

R_1 は、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 および C_4H_9 から選ばれる1つの官能基であり、

R_2 は、 C_2H_4 および C_3H_6 から選ばれる1つの官能基であり、

n は、1、2および3から選ばれる1つの整数である。

第11の本発明は、第1の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂とを含む第1の塗料を基材上に塗布して第1の層を形成する第1の工程と、

水素イオン伝導性を有する樹脂を含む第2の塗料を前記第1の層上に塗布して第2の層を形成する第2の工程と、

第2の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂と溶剤とを含む第3の塗料を前記第2の層上に塗布して第3の層を形成し、前記第1の層と前記第2の層と前記第3の層とを含む積層体を作製する第3の工程とを備え、

前記第2の塗料がゲル化剤を含む、燃料電池用膜電極接合体の製造方法である。

また、第12の本発明は、前記ゲル化剤が、感温性ゲル化剤である、第11の本発明の燃料電池用膜電極接合体の製造方法である。

また、第13の本発明は、前記第2の塗料が、前記ゲル化剤を33重量%以下の割合で含む、第11または12の本発明の燃料電池用膜電極接合体の製造方法である。

また、第14の本発明は、前記第2の塗料が、増粘剤を33重量%以下の割合で含む、第7、8、11の本発明のいずれかの燃料電池用膜電極接合体の製造方法である。

第15の本発明は、温度25℃、せん断速度 $1s^{-1}$ における前記第2の塗料の粘度 η_1 と、温度25℃、せん断速度 $1s^{-1}$ における前記第3の塗料の粘度 η_2 とが以下の式に示す関係を満たす、第7、8、11の本発明のいずれかの燃料電池用膜電極接合体の製造方法である。

$$1/25 \leq \eta_1 / \eta_2 \leq 25$$

ただし、上記式において、 $\eta_1 > 0$ 、 $\eta_2 > 0$ である。

また、第16の本発明は、前記 η_1 と前記 η_2 とが、 $\eta_1 > \eta_2$ の関係を満たす、第15の本発明の燃料電池用膜電極接合体の製造方法である。

また、第17の本発明は、前記第2の触媒が、貴金属を担持した固形物であり、

前記第3の塗料が、前記第2の触媒と、前記溶剤の少なくとも1つの成分である第1の溶媒とを、前記第2の触媒の割合が20重量%以上の状態で混練する工程を含む工程によって得た塗料である、第7、8、11の本発明のいずれかの燃料電池用膜電極接合体の製造方法である。

また、第18の本発明は、前記第1の溶媒が、前記溶剤の成分の中で、前記第2の触媒に対して最も親和性の高い溶媒である、第17の本発明の燃料電池膜電極接合体の製造方法である。

また、第19の本発明は、前記基材が連続して移送され、前記第1の工程、前記第2の工程および前記第3の工程が順次行われる、第7、8、11の本発明のいずれかの燃料電池用膜電極接合体の製造方法である。

また、第20の本発明は、第7、8、11の本発明のいずれかの燃料電池用膜電極接合体の製造方法によって製造された燃料電池用膜電極接合体と、前記燃料電池用膜電極接合体に反応ガスを供給するセパレータとを備えた、高分子電解質型燃料電池である。

また、第21の本発明は、水素イオン伝導性を有する樹脂と、前記樹脂を溶解する第2の溶媒と、ゲル化剤とを含む、燃料電池用高分子電解質塗料である。

また、第22の本発明は、前記ゲル化剤が、感温性ゲル化剤である、第21の本発明の燃料電池用高分子電解質塗料である。

また、第23の本発明は、前記ゲル化剤を、33重量%以下の割合で含む、第21または22の本発明の燃料電池用高分子電解質塗料である。

また、第24の本発明は、水素イオン伝導性を有する高分子電解質層を介して、一対の触媒層が積層された燃料電池用膜電極接合体であって、

前記高分子電解質層が多孔質である、燃料電池用膜電極接合体である。

また、第25の本発明は、第24の本発明の燃料電池用膜電極接合体と、前記燃料電池用膜電極接合体に反応ガスを供給するセパレータとを備えた、高分子電解質型燃料電池である。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施の形態1における膜電極接合体の概略図である。

図2は、本発明の実施の形態1における膜電極接合体の製造装置を示す概略図である。

図3は、本発明の実施の形態1における膜電極接合体の断面図である。

図4は、本発明における膜電極接合体の製造方法の例を示す模式図である。

図5は、本発明における膜電極接合体の製造方法に用いられる塗布装置の例を示す模式図である。

図6は、本発明における膜電極接合体の構成例を示す模式図である。

図7は、本発明における膜電極接合体の構成例を示す断面図である。

図8は、本発明における膜電極接合体の製造方法の例を示す模式図である。

図9は、本発明における燃料電池の構成例を示す模式図である。

図10は、従来の印刷方式による膜電極接合体を製造する工程を説明する図である。

図11は、従来の印刷方式による膜電極接合体を製造する工程を説明する

図である。

図12は、従来の印刷方式による膜電極接合体を製造する工程を説明する図である。

図13は、従来の印刷方式による膜電極接合体を製造する工程を説明する図である。

図14は、従来のロール方式による膜電極接合体を製造する工程を説明する図である。

図15は、従来のロール方式による膜電極接合体を製造する工程を説明する図である。

(符号の説明)

- 1、2 ノズル
- 3a、3b サックバック
- 4 乾燥手段
- 5、6、7 塗料供給装置
- 9、9a、9b 基材
- 10 ロール
- 11 第一の触媒層用の塗料
- 12 高分子電解質層用の塗料
- 13 第二の触媒層用の塗料
- 15 高分子電解質
- 16 押し出し成型用金型
- 17 押し出し成型機
- 18 熱転写ロール
- 19 印刷用金型
- 20 印刷用刃先

- 21 板
- 22 刃先
- 201 第一の触媒層
- 301 高分子電解質層
- 401 第二の触媒層
- 202、302、402 スリット
- 203、303、403 マニホールド
- 501、601、701 タンク
- 502、602、702 ポンプ
- 503、703 三方弁
- 1001、1101 基材
- 1002、1004、1102、1104 触媒塗料
- 1003、1103 高分子電解質塗料
- 1021、1041、1121、1141 触媒塗料層
- 1031、1131 高分子電解質塗料層
- 1022、1042、1122、1142 触媒層
- 1032、1132 高分子電解質層
- 1051、1052、1053、1055、1151、1152、1153 塗布装置
- 1054、1154 乾燥装置
- 1231 膜電極接合体
- 1232、1233 ガス拡散層
- 1234、1235 セパレータ

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

(実施の形態1)

まず、実施の形態1について説明する。

図1に、本実施の形態で用いる膜電極接合体の概略構成図を示す。また、図3にPP'における断面図を示す。9は膜電極接合体を連続して作成する際に用いるテープ状の基材であり、この上に各層が形成される。

201は第一の触媒層であり基材9上に形成される。また、301は高分子電解質層であり、第一の触媒層201の上に形成される。さらに、401は第二の触媒層であり、高分子電解質層301の上に形成される。

なお、第1の触媒層201は水素極として用いられるものであり、第2の触媒層401は酸素極として用いられるものである。

本実施の形態で用いる膜電極接合体は、次のように作成する。

すなわち、ポリエチレンテレフタレート製またはポリプロピレン製の基材9は連続して走行している。そして、連続走行している基材9の上に白金や白金合金等の触媒を担持する貴金属担持カーボン粉末、水素イオン導電性を有するフッ素系樹脂、および溶媒とが混合された塗料をノズルのスリットを通して押し出して帯状に塗布して、第一の触媒層201を形成する。

ここでカーボン粉末としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の導電性カーボンブラックが使用できる。

また、フッ素系樹脂としては、ポリエチレンフタレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、パーフルオロスルホン酸等の単独または複数種が使用できる。

次に、溶媒としては水、エチルアルコール、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、メチレングリコール、プロピレングリコール、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、キシレン、nメチル-2-ピロリドン等の単独または複数種が使用できる。また、溶媒の添加量は、カーボン粉末を100として重量比で10～3000とするのが良い。

第一の触媒層201の形成と同時に、水素イオン導電性を有するフッ素樹脂を主成分とする塗料をノズルのスリットを通して押し出して第一の触媒層201上に帯状に塗布して、第一の触媒層201と高分子電解質301からなる二層積層帯を形成する。第一の触媒層201がウェット状態の間に高分子電解質層301を形成するので、高分子電解質層301の塗料が第一の触媒層201に浸透することがない。

次に、第一の触媒層201と高分子電解質層301からなる二層積層帯を乾燥手段で乾燥することにより、高分子電解質層301の表面を乾固にする。

次に、貴金属担持カーボン粉末、水素イオン導電性を有する樹脂、および溶媒とが混合された塗料をノズルのスリットを通して押し出して帯状に塗布して、高分子電解質層301上に第二の触媒層401を形成する。第一の触媒層201と第二の触媒層401の平均膜厚は $3\sim 160\mu\text{m}$ であり、高分子電解質層の平均膜厚は $6\sim 200\mu\text{m}$ の範囲とするのが良い。

こうして、三つの層が積層された帯状物(以下、三層積層帯という)を作成する。ここで塗料を塗布する際には、第一の触媒層201の幅 $W1$ 、第二の触媒層401の幅 $W2$ が $W1\leq W2$ を満たす必要がある。すなわち、第一の触媒層201の幅よりも第二の触媒層401の幅の方が小さくないように第一の触媒層201及び第二の触媒層401を形成する必要がある。

最後に、三層積層帯を基材9から剥がし、所定の形状に打ち抜いて三層構造の三層積層体、即ち膜電極接合体を作成する。

図2に、本実施の形態で用いる膜電極接合体の製造装置の概略図を示す。まず、膜電極接合体の製造装置の構成を説明する。1、2はそれぞれ基材9上に塗料を吐出するノズルであり、11は第一の触媒層用の塗料であり、12は高分子電解質用の塗料であり、13は第二の触媒層用の塗料であり、202、302、402はそれぞれスリットであり、203、303、403はそれぞれマニホールドであり、3a、3bはそれぞれサックバック装置であり、4は乾燥手段であり、

5、6、7はそれぞれ塗料供給装置である。

ここで、サックバック装置3a、3bは、それぞれノズル1、2の各スリット202、302、402から間欠的に塗料を塗布するために各マニホールド203、303、403内の塗料を吸引する手段である。

乾燥手段4は、二層同時に塗布形成された第一の触媒層201と高分子電解質層301との表面を乾燥させるものである。

また、塗料供給装置5は、マニホールド203内に塗料を供給するものであり、塗料貯溜用のタンク501、塗料の送液ポンプ502、塗料の送液方向の切替えを行う三方弁503から構成される。

塗料供給装置7も同様の構成であり、塗料供給装置6は、三方弁を備えない以外は、塗料供給装置5、7と同様の構成である。

また、10は金属製のロールであり、基材 9 を連続して移送する手段である。

次にこのような本実施の形態の膜電極接合体の製造装置の動作を説明する。

本実施の形態で用いた膜電極接合体の製造装置は、ノズル1にスリット202、302、マニホールド203、303、塗料供給装置5、6を備えており、ノズル1で第一の触媒層201と高分子電解質層301を同時に塗布し、ノズル2にスリット402、マニホールド403、塗料供給装置7を備えており、ノズル2により同時に塗布された第一触媒層201と高分子電解質301の上に第二の触媒層401を塗布する。

ここで、第一の触媒層201が基材9に整列する矩形形状に形成されるように、一定間隔で三方弁503を切替え、ノズル1への塗料供給を停止すると同時に、塗料を吸引するサックバック装置3aを作動させ、ノズル1内部の塗料11を吸引しながら塗料を間欠的に供給する。

また、高分子電解質層301は、第1の触媒層201がウェット状態の間に塗布されるので、高分子電解質層301が第1の触媒層201の内部に浸透して

電気的特性を劣化させることはない。

さらに第二の触媒層401は、第一の触媒層201と同様にして、第一の触媒層201の矩形形状と外縁が重なるように、第一の触媒層201と同様にして塗料13を間欠的に塗布する。

また、高分子電解質層301はマニホールド303とスリット302に塗料12を供給して帯状に連続的に塗布する。

この際、第一の触媒層201の矩形形状における、基材9の進行方向の長さを $L1$ とし、第二の触媒層401の矩形形状における、基材9の前記進行方向の長さを $L2$ とすると、 $L1 \leq L2$ の条件を満たすように塗布する。すなわち、第二の触媒層401の矩形形状における進行方向の長さが第一の触媒層201の矩形形状における進行方向の長さより小さくないように塗布する。

なお、本実施の形態では、第一の触媒層201の幅 $W1$ 、第二の触媒層401の幅 $W2$ が $W1 \leq W2$ を満たし、第一の触媒層201の矩形形状における、基材9の進行方向の長さを $L1$ とし、第二の触媒層401の矩形形状における、基材9の前記進行方向の長さを $L2$ とすると、 $L1 \leq L2$ の条件を満たすように塗布するとして説明したが要するに、第二の触媒層401の電解質層301に接触する面積が第一の触媒層201の電解質層301に接触する面積より大きいものでありさえすればよい。

本実施の形態の特徴は、ノズル1とノズル2の間に設置された乾燥手段4により、触媒層201と電解質層301とからなる二層積層帯の形成直後のウェット厚みを100%として、ウェット厚みが20~90%となるようにロール10上で乾燥し、その後第二の触媒層401を塗布し、全体で三層積層帯を形成することである。

すなわち、乾燥手段4としては、例えば熱風送風機、赤外線ヒータ等が使用できる。その乾燥温度としては20℃未満では乾燥効果は無く、150℃以上では第一の触媒層201が燃焼するため20℃~150℃の範囲が望ましい、乾

燥手段4の熱源と二層積層帯表面との距離は熱風送風機では、10mm未満では風で塗膜の表面が乱れ、500mmより長い場合には熱が周囲に拡散されるため10mm以上でありかつ500mm以下である範囲が望ましい。また、熱風送風機の熱風吹き出し口から10mm地点の熱風の流速が1m/sから20m/sの範囲にあることが望ましい。

赤外線ヒータでは、熱源が二層積層帯表面に接触する事無く、赤外線が届く範囲であれば良いので赤外線ヒータから塗膜までの距離が10mm～1000mmの範囲にあることが望ましい。

なお、本実施の形態では、第一の触媒層201を第二の触媒層401より先に形成するとして説明したが、これに限らず、第二の触媒層401を第一の触媒層201より先に形成しても構わない。すなわち、水素極を形成してから酸素極を形成しても構わないし、酸素極を形成してから水素極を形成しても構わない。

さらに、本実施の形態では、第一の触媒層201と電解質層301とを同時に形成するとして説明したが、これに限らない。第1の触媒層201がウェット状態にある間であれば、第1の触媒層201の形成後に電解質層301を形成しても構わない。

なお、本実施の形態のノズル1、スリット202は本発明の第1の触媒層形成手段の例であり、本実施の形態のノズル1、スリット302は本発明の電解質層形成手段の例であり、本実施の形態のノズル2、スリット402は本発明の第2の触媒層形成手段の例である。

本実施の形態1の効果を以下にまとめて説明する。

ノズル1とノズル2の間に設けた乾燥手段4を用い、ロール10の上で乾燥させる事により、第一の触媒層201と高分子電解質層301からなる二層積層帯内部に堆積していく熱はロール10に伝達されるため、電解質層301の表層近くのみ乾固される。従って第二の触媒層401は電解質層301に浸透す

ることはできないため、接着強度が著しく強い、明瞭な界面が形成され、触媒層301にひび割れの発生しない膜電極接合体が得られる。

また、第一の触媒層201はウェット状態にあるので、電解質層301が第一の触媒層201の内部に浸透することにより第一の触媒層201の電気的特性を劣化させることもない。

さらに、第一の触媒層201が電解質層301に接触する面積よりも第二の触媒層401が電解質層301に接触する面積の方が大きいように構成したので、膜電極接合体の内部抵抗を小さくすることが出来る。

このように、本実施の形態の膜電極接合体により作成される燃料電池の発電効率や寿命特性が著しく向上する。

このように、本実施の形態によれば、各層の表面の平坦性に優れ、膜厚バラツキが小さくできる燃料電池用膜電極接合体の製造方法を提供することができる。

(実施の形態2)

図4は、本発明におけるMEAの製造方法の一例を示す工程模式図である。図4に示す例では、帯状の基材1001が連続して移送されており、基材1001上に触媒塗料1002、高分子電解質塗料1003および触媒塗料1004が、順に、塗布されている。触媒塗料1002、高分子電解質塗料1003および触媒塗料1004の塗布は、それぞれ塗布装置1051、1052および1053によって行われる。

また、図4に示す例では、高分子電解質塗料1003が触媒塗料層1021上に塗布されており、高分子電解質塗料層1031の乾燥前に、触媒塗料1004が高分子電解質塗料層1031上に塗布されている。なお、本明細書における「乾燥前」とは、高分子電解質塗料層1031において、高分子電解質の濃度が約30重量%以下の状態を意味している。その後、各塗料層は乾燥装置1054によって乾燥され、基材1001を除去すれば、触媒層1022、高分子電

解質層1032および触媒層1042が積層した構造を含むMEAを得ることができる。

本実施の形態に示す製造方法によれば、MEAを構成する各層を、基材上に順に塗布することによって形成するため、各層それぞれを個別に作製する工程や、作製した各層を転写したり、熱プレスしたりする工程などが不要となる。そのため、工数を削減することができ、よりMEAの生産性を向上させることができる。

また、各層を個別に作製し、その後、転写法や熱プレス法などを用いてMEAを作製した場合に比べて、MEAを構成する触媒層と高分子電解質層との接着性に優れており、界面における分離や脱落を抑制することができる。

さらに、高分子電解質塗料層1031の乾燥前に、触媒塗料1004を高分子電解質塗料層1031上に塗布するため、触媒塗料を高分子電解質膜上に直接塗布する場合のように、高分子電解質膜の機械的強度不足や、触媒塗料に含まれる溶剤による高分子電解質膜の溶解、膨潤などに起因する問題が抑制され、構造上の欠陥の少ない、発電特性の安定したMEAを得ることができる。

ここで、高分子電解質塗料層1031上に塗布される触媒塗料1004の溶剤として、1気圧下における沸点が120℃以上である有機溶媒を40重量%以上の割合で含む溶剤を用いればよい。この場合、後述する乾燥工程のうち90%以上の工程において乾燥温度が60℃から80℃までの範囲にあれば、構造上の欠陥の少ない、発電特性の安定したMEAを得ることが出来る。

また、触媒塗料1004の溶剤として、20℃における飽和蒸気圧が1.06kPa(8mmHg)以下である有機溶媒を40重量%以上の割合で含む溶剤を用いてもよい。なかでも、20℃における飽和蒸気圧が0.20kPa(1.5mmHg)以下である有機溶媒を含むことが好ましい。この場合、後述する乾燥工程のうち90%以上の工程において乾燥温度が60℃から80℃までの範囲にあ

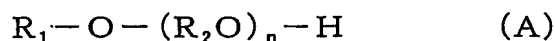
れば、構造上の欠陥の少ない、発電特性の安定したMEAを得ることが出来る。

上記のような触媒塗料1004とすることで、従来の同時塗工方法よりも、最上層となる触媒層(高分子電解質層上に形成される触媒層)の表面に生じる亀裂を抑制することができ、より構造上の欠陥の少ない、発電特性の安定したMEAを得ることができる。このため、上記MEAを用いれば、電池の放電率や寿命特性がより向上した燃料電池を得ることができる。

上記のような触媒塗料1004を用いれば、触媒塗料層1041の乾燥速度は従来のものよりも小さくなる。そのため、触媒塗料層1041が乾燥する速度に対し、触媒塗料1004自身の流動性により触媒塗料層1041表面が平滑化(レベリング)される速度の方が相対的に大きくなり、亀裂の発生が抑制されることが考えられる。

なお、触媒塗料1004だけでなく、高分子電解質塗料1003および／または基材上に塗布される触媒塗料1002が上記溶剤を含んでいても構わない。また、触媒塗料1004は、アノード触媒塗料であってもカソード触媒塗料であっても構わない。ただし、触媒塗料1004および触媒塗料1002は、一方がアノード触媒塗料であれば、他方はカソード触媒塗料となる。

また、上記有機溶媒が、以下に示す一般式(A)で示される化合物を含むことが好ましい。



ただし、上記の一般式(A)において、 R_1 は、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 および C_4H_9 から選ばれる1つの官能基であり、 R_2 は、 C_2H_4 および C_3H_6 から選ばれる1つの官能基であり、 n は、1、2および3から選ばれる1つの整数である。

上記一般式(A)で示される多価アルコール誘導体は、エステル官能基やアミド官能基などの加水分解性の官能基が含まれておらず、塗料中での安

定性に優れている。また、特に、触媒塗料中に酸性度の強い材料(結合剤など)が含まれる場合に、塗料性状の安定化に効果がある。

上記一般式(A)で示される有機溶媒としては、例えば、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールー n ープロピルエーテル、ジプロピレングリコールー n ープロピルエーテル、プロピレングリコールー n ーブチルエーテル、ジプロピレングリコールー n ーブチルエーテル、トリプロピレングリコールー n ーブチルエーテルなどを、単独もしくは混合して用いることができる。

その他、20℃における飽和蒸気圧が0.20kPa(1.5mmHg)以下である有機溶媒として、プロピレングリコールジアセテートなどを用いることができる。

また、温度25℃、せん断速度 $1s^{-1}$ における高分子電解質塗料1003の粘度 η_1 と、温度25℃、せん断速度 $1s^{-1}$ における触媒塗料1004の粘度 η_2 とが以下の式(1)に示す関係を満たすことが好ましい。

$$1/25 \leq \eta_1 / \eta_2 \leq 25 (\eta_1 > 0, \eta_2 > 0) \quad (1)$$

高分子電解質塗料1003と触媒塗料1004とが上記関係を満たす場合、低せん断速度領域における、高分子電解質塗料1003と触媒塗料1004との粘度差が小さくなるため、高分子電解質塗料層1031の流動性に起因した触媒層1042形成時の亀裂発生を抑制することができる。

また、なかでも、 $\eta_1 > \eta_2$ の関係を満たすことが特に好ましい。この場合、高分子電解質塗料層1031の流動性がさらに小さくなるため、触媒層1042形成時の亀裂発生を抑制する効果がより大きくなる。

なお、高分子電解質塗料層1031の塗布はバッチ工程によっても行うことができる。また、触媒塗料層1041の塗布についても、高分子電解質塗料層1031が乾燥する前であれば、バッチ工程により行うことができる。しかし、特

に、図4に示す例のように、連続して移送される帯状の基材上に各塗料を続けて塗工する場合に、より生産性の向上を実現することができる。

また、塗布装置は、図4に示すように、各塗料ごとに必ずしも1台が必要なわけではなく、複数の塗料の塗布を行う塗布装置を用いることもできる。塗布装置の一例を、図5に示す。

図5に示す例では、塗布装置1055によって、連続して移送される基材1001上に、触媒塗料1002、高分子電解質塗料1003および触媒塗料1004をほぼ同時に、続けて塗布することで、触媒塗料層1021、高分子電解質塗料層1031および触媒塗料層1041を基材1001上に積層している。このとき、高分子電解質塗料層1031の乾燥前に、触媒塗料1004が高分子電解質塗料層1031上に塗布されることになる。

次に、触媒塗料および高分子電解質塗料について説明する。

高分子電解質塗料は、水素イオン伝導性を有する樹脂を含むものであればよい。上記樹脂としては、例えば、パーフルオロエチレンスルホン酸系樹脂、エチレンスルホン酸系樹脂を部分フッ素化した樹脂、炭化水素系樹脂などを用いることができる。なかでも、パーフルオロエチレンスルホン酸などのパーフルオロ系樹脂を用いることが好ましい。

また、高分子電解質塗料に用いる溶媒としては、上記水素イオン伝導性を有する樹脂を溶解できるものであればよいが、塗布工程、乾燥工程の容易さから、水、エタノール、1-プロパノールなどを用いることが好ましい。高分子電解質塗料における樹脂の含有量は、20重量%～30重量%の範囲が好ましく、22重量%～26重量%の範囲が特に好ましい。表面に適度な多孔性を備えた高分子電解質層となり、得られるMEAの特性が向上する。

また、高分子電解質塗料が増粘剤を含むことが好ましい。増粘剤を含むことにより、高分子電解質塗料層の流動性がさらに小さくなるため、高分子電解質層上の触媒層形成時の亀裂発生を抑制する効果がより大きくなる。

増粘剤は、高分子電解質塗料の33重量%以下の割合が好ましい。この範囲では、高分子電解質層としての水素イオン伝導特性の劣化を抑制することができる。増粘剤としては、例えば、エチルセルロース、ポリビニルアルコールなどを用いることができる。また、なかでも10重量%～33重量%の範囲で高分子電解質塗料に増粘剤が含まれることが特に好ましい。

触媒塗料は、上記電気化学反応を進行させる導電性の触媒を含んでいるものであればよい。塗料として良好な特性を得るために、上記触媒には粉末状のものを用いることが好ましい。上記触媒として、例えば、貴金属を担持したカーボン粉末を用いることができる。

貴金属を担持したカーボン粉末を用いる場合、貴金属としては、白金などを用いることができる。なお、塗布後にアノード触媒層とする場合で、アノードに純水素ではなくCOを含むリフォーミングガスなどを用いる場合は、さらにルテニウムなどを含むことが好ましい。

また、カーボン粉末としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラックなどの導電性カーボンブラックを用いることができる。その平均粒径は、100nm～500nmの範囲であることが好ましい。

触媒塗料に用いる溶剤としては、水、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、メチレングリコール、プロピレングリコール、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、キシレンなどの溶媒を、単独または混合して用いることができる。溶剤の添加量は、カーボン粉末100重量部に対して、10重量部～400重量部の範囲が好ましい。

また、触媒塗料には、水素イオン伝導性を有する樹脂を含むことが好ましい。なかでも、フッ素系樹脂が特に好ましい。水素イオン伝導性を有するフッ素系樹脂としては、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、パーフルオロエチレンスルホ

ン酸、ポリフルオロエチレンーパーフルオロエチレンスルホン酸共重合体などを、単独または複数の樹脂を混合して用いることができる。

その他、触媒塗料中には、結合剤、分散剤、増粘剤などを必要に応じてさらに加えることができる。

触媒塗料の固形分濃度は、7重量%～20重量%の範囲で調整することが好ましく、12重量%～17重量%の範囲で調整することが特に好ましい。触媒塗料においても、各塗料層が混在することなく、高品質のMEAを得ることができる。

触媒塗料の製造方法は、例えば、以下のような方法を用いればよい。

まず、触媒と、触媒塗料に用いる溶剤の少なくとも1つの成分である溶媒とを固形分濃度が高い状態で混練する。いわゆる「高固形分濃度混練(硬練り)」といわれる工程であり、触媒塗料中における触媒の分散性を調整することができる。

上記硬練り工程に用いる混練機としては、例えば、プラネタリーミキサーなどを用いることができる。

次に、上記溶剤の少なくとも1つの成分である溶媒を加えて希釈し、さらに混練する。その後、希釈と混練とを必要に応じて繰り返し、最終的に、必要な固形分濃度の触媒塗料とすればよい。結合剤、水素イオン伝導性を有する樹脂などは、上記硬練り工程が終了した後であれば、必要な時に加えることができる。

触媒として、貴金属を担持したカーボン粉末を用いる場合、水素イオン伝導性を有する樹脂を予めカーボン粉末に付着させておくこともできる。上記樹脂をカーボン粉末へ付着させる際には、例えば、ヘンシェルミキサーなどを用いればよい。

なお、このとき用いる混練機としては、上記プラネタリーミキサーの他、スパイラルミキサー、アイリッヒミキサーなどを用いることができる。

このとき、触媒と、上記溶剤の少なくとも1つの成分である溶媒とを、触媒の割合が20重量%以上の状態で混練する工程を含むことが好ましい。なかでも、上記硬練り工程において、触媒の割合が20重量%以上の状態であることが好ましい。高固形分濃度で混練が行われるため、触媒塗料中における触媒の分散性が向上し、低せん断速度領域における触媒塗料の粘度を低減することができる。そのため、触媒塗料として(特に、高分子電解質層上に塗布される触媒塗料として)用いたときに、塗布後の触媒塗料層の流動性が大きくなり、触媒層形成時における亀裂の発生をより抑制することができる。

また、上記した、触媒の割合が20重量%以上の状態で混練する工程において、触媒と混練する溶媒が、上記溶剤の成分の中で上記触媒と最も親和性の高い溶媒であることが好ましい。ここで、「最も親和性が高い溶媒」とは、上記触媒を最もよく分散させる溶媒であることを意味している。

基材としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、ポリカーボネート(PC)などからなる樹脂フィルムや、その表面を処理したものを用いることができる。その他、ガス透過型集電体を用いてもよい。基材の厚さは、 $50\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

塗布装置としては、例えば、ダイコーター、グラビアコーター、リバーロールコーターなどを用いることができる。塗布後の高分子電解質塗料層の厚さは、 $10\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ の範囲が、塗布後の触媒塗料層の厚さは、 $3\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

また、その他、塗布の方法としては、例えば、特許第2842347号公報や特許第3162026号公報などに開示された方法を適用することもできる。

図4に示す基材1001上に積層された各塗料層は、乾燥装置1054によって乾燥され、触媒層と高分子電解質層とが積層された構造を含むMEAとなる。このとき、乾燥の方式としては、熱風方式、遠赤外線方式などを用いるこ

とができる。乾燥温度は、各塗料に用いた溶媒成分によっても変化するが、60℃～80℃の範囲が好ましい。

なお、必要に応じて、温度の異なる複数の乾燥装置を設定することも可能であるし、乾燥装置を省略することもできる。

図6は、本発明におけるMEAの製造方法によって作製されたMEAの一例を示す模式図である。帯状の基材1001上に、触媒層1022、高分子電解質層1032および触媒層1042が積層されている。なお、図6に示す例では、まだ、実際の電池に組み込む形状に加工されておらず、後に、基材の除去と形状加工とが必要である。ここで、触媒層1022の幅 W_1 、高分子電解質層1032の幅 W_2 および触媒層1042の幅 W_3 が、 $W_1 \leq W_2$ および $W_3 \leq W_2$ の関係を満たすことが好ましい。各層の幅は、各塗料を塗布する際に調整することができる。

また、例えば、触媒層1022と触媒層1042とを、互いの外縁がほぼ重なるように塗料を塗布すれば、後に、打ち抜きなどの形状加工を行った際に、その形状を触媒層の形状に合致させれば、高価な貴金属を含む触媒層のロスが極力防止でき、燃料電池の製造コストを低減することができる。

図7に、図6に示すMEAのA-A方向の断面図を示す。基材1001の移送方向における触媒層1022の長さ L_1 、基材1001の移送方向における高分子電解質層1032の長さ L_2 および 基材1001の移送方向における触媒層1042の長さ L_3 が、 $L_1 \leq L_2$ および $L_3 \leq L_2$ の関係を満たすことが好ましい。触媒層1022と触媒層1042とが、積層後に接触しにくくなり、得られるMEAのリーク不良などを抑制することができる。各層の長さは、各塗料を塗布する際に調整することができる。

また、図6および図7に示すように、高分子電解質層1032が触媒層1022を包み込んでいることが好ましい。リーク不良のより抑制されたMEAを得るこ

とができる。この形状は、各塗料の塗布時間を調節することにより得ることができる。

なお、図6に示す例では、高分子電解質層1032は帯状に連続的に形成されているが、触媒層1022や触媒層1042と同様に、間欠的に形成することもできる。その際、実際の電池において発電可能な形状に各層を形成すればよい。また、各塗料の塗布時間を調節することで、予め電池に組み込まれる形状にMEAを形成することも可能であり、その場合、形状加工の工程を省略することができる。

また、触媒層1022と高分子電解質層1032との層間、および／または、触媒層1042と高分子電解質層1032との層間に、塗料の組成変更などにより、中間層を形成してもよい。層間の接着性を高めることができ、MEAを構成する各層の境界面での接着強度がさらに大きくなり、より特性に優れた、信頼性の高いMEAを得ることができる。このような、特性に優れた、信頼性の高いMEAを電池に組み込んだ場合、電池の放電率や寿命特性がより向上した燃料電池を得ることができる。

(実施の形態3)

図8は、本発明におけるMEAの製造方法の一例を示す工程模式図である。図8に示す例では、帯状の基材1101が連続して移送されており、基材1101上に触媒塗料1102、高分子電解質塗料1103および触媒塗料1104が、順に、塗布されている。触媒塗料1102、高分子電解質塗料1103および触媒塗料1104の塗布は、それぞれ塗布装置1151、1152および1153によって行われる。

塗布された各塗料は、触媒塗料層1121、1141および高分子電解質塗料層1131となり、乾燥装置1154による乾燥後、基材1101を除去すれば、触媒層1122、高分子電解質層1132、触媒層1142が積層されたMEAを得ることができる。

ここで、高分子電解質塗料1103が、ゲル化剤を含んでいればよい。ゲル化剤を含むことにより、高分子電解質塗料層1131の流動性を抑制することができ、触媒層1142形成時の亀裂発生をより抑制することができる。

ゲル化剤は、高分子電解質塗料の33重量%以下の割合が好ましい。この範囲では、高分子電解質層としての水素イオン伝導特性の劣化を抑制することができる。また、なかでも5重量%～33重量%の範囲が好ましい。

ゲル化剤としては、感温性ゲル化剤であることが好ましい。感温性ゲル化剤とは、特定の温度領域以上になるとゲル化剤として機能する材料のことである。そのため、乾燥が行われる温度領域においてゲル化剤として機能し始める感温性ゲル化剤を用いれば、高分子電解質塗料1103の塗布時には塗料の流動性を保つことができ(即ち、塗布が容易である)、触媒層1142に亀裂が発生すると考えられる加熱乾燥の際に高分子電解質塗料層1131の流動性を抑制することができる。

感温性ゲル化剤としては、例えば、スチレンーブタジエンゴム系のゲル化剤で、そのゲル化温度が40℃～70℃の範囲であるものなどを用いることができる。

高分子電解質塗料がゲル化剤を含んでいる場合、塗布、乾燥後に得られるMEAの高分子電解質層は、多孔質の特徴を有している。その平均孔径は、高分子電解質塗料の材料、用いたゲル化剤などによって異なるが、例えば、0.1 μm ～1.0 μm 程度の範囲であり、独立孔であるためガスリークなどの発生は抑制することができる。

なお、高分子電解質塗料1103は、さらに上記した増粘剤を含むこともできる。この場合、高分子電解質塗料に対して、10重量%以下が好ましい。

また、図8に示す例では、図4に示した例と同様、高分子電解質塗料層1131の乾燥前に触媒塗料層1141が塗布されているが、高分子電解質塗料に

ゲル化剤が含まれている場合、高分子電解質塗料層を乾燥させて高分子電解質層とした後に、触媒塗料を塗布することもできる。

上述したように、従来、高分子電解質層（即ち、高分子電解質膜と同等）に触媒塗料を直接塗布した場合、高分子電解質膜の機械的強度が一般的に小さい点や、高分子電解質膜が触媒塗料に含まれる溶剤成分によって溶解したり、膨潤したりする点などが問題であった。

しかし、高分子電解質塗料にゲル化剤が含まれていれば、乾燥後、高分子電解質層となった際に、強度を向上することができ、また触媒塗料に含まれる溶剤成分による溶解、膨潤などを抑制することができる。そのため、特性に優れた、信頼性の高いMEAを得ることができる。また、高分子電解質層を予め形成した上でその両面に触媒塗料を塗布するなど、MEAとしての特性、信頼性を保ったまま、MEAの製造方法のバリエーションを増やすことも可能である。

なお、図8に示す例において、高分子電解質塗料1103以外の、基材、触媒塗料、塗布装置、乾燥装置などについては、実施の形態2で用いたものと同様のものを用いることができる。

（実施の形態4）

図9は、本発明における燃料電池単セルの構成例を示す模式図であり、図9に示す構成を有する単セルは、一般的な燃料電池の作製方法により得ることができる。

例えば、上記実施の形態において得られたMEA1231の両面に、ガス拡散層1232および1233を配置する。次に、MEA1231上に、冷却水の侵入を防ぎ、また、反応ガスのリークを防ぐためのガスケットを配置し、冷却水および反応ガス用のマニホールド孔を形成する。その後、反応ガスの流路が面上に形成されたセパレータ1234および1235を、上記流路がガス拡散層1232および1233に面するように配置し、全体を接合して燃料電池単セルを得る。

ことができる。セパレータ1234および1235のうち、一方がアノードセパレータ、他方がカソードセパレータとなる。また、上記のようにして得た単セルを複数積層すれば、燃料電池スタックを得ることができる。

ガス拡散層としては、導電性を有し、かつ、反応ガス透過性のあるものであればよい。例えば、カーボンペーパー、カーボンクロスなどを用いることができる。必要に応じて、ポリテトラフルオロエチレンなどにより撥水加工を行ってもよい。

ガスケットとしては、ゴム、シリコンなどを用いることができる。

セパレータとしては、導電性を有し、必要な機械的強度を有するものであればよい。例えば、フェノール樹脂を含浸させた黒鉛板、発泡グラファイト、表面を耐酸化処理した金属板などを用いることができる。

以下、実施例により、本発明をより詳細に説明する。

(実施例1)

本実施例では、触媒塗料の溶剤として、表1に示す有機溶媒を含むサンプルを準備し(9種類)、それぞれMEAを作製してその特性を評価した。上記有機溶媒のうち、エタノールは従来用いられているものである。

白金を50重量%担持したカーボン粉末(田中貴金属工業(株)製 TEC10E50E)100gにイオン交換水233gを加え、容量20Lのプラネタリーミキサー型混練機(特殊機化(株)製 ハイビスミックス)を用いて、触媒塗料作製プロセスにおける最初の混練工程である硬練りを行った。このときの固形分濃度は30重量%であり、プラネタリーブレードの回転速度を40rpmとして90分間処理を行った。

次に、表1に示す有機溶媒23gと1-プロパノール55gとを2回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を50rpmとして10分間処理を行った。2回目の投入により、固形分濃度は24.3重量%となる。

次に、高分子電解質分散液（パーフルオロエチレンスルホン酸の23.5重量%分散液）197gを4回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を50rpmとして10分間処理を行った。なお、高分子電解質分散液の分散媒は水／エタノール／1-プロパノールの混合溶媒であり、その重量混合比は、22重量％／18重量％／60重量％であった。

次に、固形分濃度が15重量％になるまで、表1に示す有機溶媒353gを3回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を50rpmとして10分間処理を行った。

その後、水3gおよび表1に示す有機溶媒174gを2回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を50rpmとして10分間処理を行い、固形分濃度が12重量％であるカソード触媒塗料（溶剤中の上記有機溶媒の重量比が60重量％）を作製した。

また、有機溶媒として表1に示す有機溶媒の代わりにエタノールを、触媒として、ケッチェンブラック（45重量％）上に白金を30重量％、ルテニウムを15重量％担持させたカーボン粉末を用い、上記と同様の手法を用いてアノード触媒塗料を作製した。

高分子電解質塗料として、上記した高分子電解質分散液（パーフルオロエチレンスルホン酸の23.5重量%分散液）と、上記のようにして準備したカソード触媒塗料およびアノード触媒塗料とを、ポリエチレンテレフタレートからなる表面に離型処理を施した基材（東洋メタライジング社製 セラピールSW 厚さ：50 μ m）上に、ダイコーターを用いて、基材側からアノード触媒塗料層（厚さ15 μ m）、高分子電解質塗料層（厚さ30 μ m）、カソード触媒塗料層（厚さ20 μ m）の順に塗布を行った。各塗料層の塗布の間隔、即ち、いずれかの塗料層の塗布後、その塗料層上に次の塗料層が塗布されるまでの時間は、5秒とした。

その際、高分子電解質塗料層については、幅(図6における W_2 に相当)130mmの連続塗工を行い、両触媒塗料層については、積層面方向から見て70mm×70mmの矩形形状に間欠塗工を行った。アノード触媒塗料層とカソード触媒塗料層とは、積層面方向から見て、互いにその外縁がほぼ重なるように塗布を行い、触媒塗料層の間欠塗工の間隔は65mmとした。なお、塗工時における基材の走行速度は、1.5m/分であった。

その後、カウンターフロー熱風方式により2分間の乾燥を行い、基材上に積層された状態のMEAを得た。その際、塗布面温度が80℃、塗布面における熱風の風速が3.0m/sとなるように設定した。

上記のようにして得られたMEAの最上層であるカソード触媒層表面の亀裂発生について、二値化法による画像評価を実施し、亀裂部分の占有率の評価を行った。上記有機溶媒として、エタノールを用いたサンプルの値を100として、各サンプルにおける亀裂占有率の相対値を下記の表1に示す。

上記のようにして得られたMEAを裁断後、100℃のイオン交換水中に1時間浸漬した後、80℃30分の熱風乾燥を行い、残留溶剤を除去した。こうして得られたMEAを用いて実際に発電を行い、その発電特性を評価した。

最初に、基材上に積層された状態のMEAから、高分子電解質層のみが積層されている部分を裁断、除去し、その後基材を除去して、120mm×120mmのサイズのMEAサンプルを得た。

一方、ガス拡散層を以下のように準備した。アセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレンの水性ディスパージョンとを混合し、乾燥重量換算でポリテトラフルオロエチレン20重量%を含む撥水インクを調製した。この撥水インクをガス拡散層の骨材となるカーボンペーパーに塗布して含浸させ、熱風乾燥機を用いて300℃にて熱処理を行い、撥水性を有するガス拡散層を形成した。

上記ガス拡散層を、上記MEAの両触媒層表面と接するように貼り合わせて電極を作製し、上記電極の外周部にゴム製のガスケット板を接合し、冷却水と反応ガス流通用のマニホールド孔を形成した。

さらに、フェノール樹脂を含浸させた黒鉛板からなるセパレータ板(1枚には燃料ガスの流路を、もう1枚には酸化剤ガスの流路を形成したもの)を2枚準備し、上記セパレータと上記電極が接するように(燃料ガスの流路とアノード側電極、酸化剤ガスの流路とカソード側電極とが接するように)重ね合わせて接合し、図9に示した構成を有する単セルを作製した。

単セル作製後、燃料極に純水素ガスを、酸化極にエアーをそれぞれ供給し、上記単セルの発電試験を行い、電流密度 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ における発電初期の初期放電電圧と、発電開始後1000時間経過後の放電電圧とを測定した。その際、電池温度を 75°C 、燃料ガス利用率 U_f を70%、酸化剤ガス利用率 U_o を40%、燃料ガスの露点を 70°C 、酸化剤ガスの露点を 50°C とした。

上記単セルの発電試験の結果を表1に示す。なお、有機溶媒としてエタノールを用いた場合、カソード触媒層表面の亀裂が激しく、単セルを作製することが困難であった。そのため、発電試験の結果については、有機溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを用いた場合の値(初期放電電圧 0.74V 、1000時間経過後放電電圧 0.72V)を100とした場合の相対値で示す。

(表1)

溶媒名	沸点(°C)	飽和蒸気圧 at 20°C (mmHg)	触媒層 亀裂占有率 (%)	初期放電電圧 (相対値) (%)	5000時間後 放電電圧 (相対値) (%)
エタノール(従来例)	78	45	—	—	—
プロピレングリコール モノメチルエーテル	121	8	70	100	100
ジプロピレングリコール モノメチルエーテル	189	<0.1	60	103	101
トリプロピレングリコール モノメチルエーテル	243	0.02	10	110	109
プロピレングリコール —n—プロピルエーテル	150	1.5	50	104	105
ジプロピレングリコール —n—プロピルエーテル	212	0.08	10	110	111
プロピレングリコール —n—ブチルエーテル	170	0.85	10	109	110
ジプロピレングリコール —n—ブチルエーテル	229	0.04	10	111	109
プロピレングリコール ジアセテート	190	<0.1	75	98	97

表1に示すように、触媒塗料の溶剤として、1気圧における沸点が120°C以上である有機溶媒を含む(本実施例では60重量%)溶剤を用いた場合、高分子電解質層上に積層されたカソード触媒層の亀裂占有率が低減している

ことがわかる。さらに、エタノールを用いた従来例では、単セルを作製することが困難であったのに対し、特に問題なく発電することが可能であった。

また、同様に、触媒塗料の溶剤として、20℃における飽和蒸気圧が1.06 kPa (8mmHg) 以下である有機溶媒を含む(本実施例では60重量%)溶剤を用いた場合、高分子電解質層上に積層されたカソード触媒層の亀裂占有率が低減していることがわかる。

なかでも、触媒塗料の溶剤が、20℃における飽和蒸気圧が0.20kPa (1.5mmHg) 以下である有機溶媒を含む(本実施例では60重量%)場合、上述の一般式(A)で示される有機溶媒を含む場合に、放電率や寿命などの電池特性が特に改善していることがわかる。

(実施例2)

本実施例では、実施例1と同様の手法を用い、カソード触媒塗料中の上記有機溶媒の重量比率を変更するテストを行った。なお、上記有機溶媒には、プロピレングリコール-*n*-ブチルエーテルを用いた。

まず、触媒塗料中の上記有機溶媒の重量比率が40重量%であるカソード触媒塗料を以下のようにして作製した。

白金を50重量%担持したカーボン粉末(田中貴金属工業(株)製 TEC10E50E)100gにイオン交換水233gを加え、容量20Lのプラネタリーミキサー型混練機(特殊機化(株)製 ハイビスミックス)を用いて、触媒塗料作製プロセスにおける最初の混練工程である硬練りを行った。このときの固形分濃度は30重量%であり、プラネタリーブレードの回転速度を40rpmとして90分間処理を行った。

次に、プロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル23gと1-プロパノール55gとを2回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を50rpmとして10分間混練処理を行った。

次に、高分子電解質分散液（パーフルオロエチレンスルホン酸の23.5重量%分散液）197gを4回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を50rpmとして10分間混練処理を行った。なお、高分子電解質分散液の分散媒は水／エタノール／1-プロパノールの混合溶媒であり、その重量混合比は、22重量%／18重量%／60重量%であった。

次に、プロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル235gを2回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を50rpmとして10分間混練処理を行った。さらにプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテルを89g投入し、プラネタリーブレードの回転速度を50rpmとして10分間混練処理を行った。

その後、水205gおよびプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル82gを2回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を50rpmとして10分間混練処理を行い、固形分濃度が12重量%であるカソード触媒塗料（溶剤中のプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテルの重量比が40重量%）を作製した。

次に、触媒塗料中の上記有機溶媒の重量比率が30重量%であるカソード触媒塗料を以下のようにして作製した。

高分子電解質分散液の投入、プラネタリーブレードによる混練処理までは上記と同様の手順で行った後、プロピレングリコール-*n*-ブチルエーテルを118g投入し、プラネタリーブレードの回転速度を50rpmとして10分間混練処理を行った。

その後、さらにプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテルを107g投入し、プラネタリーブレードの回転速度を50rpmとして10分間混練処理を行った。続けて、水312g、プロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル74gを2回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を50rpmとして10分間混練処理を行い、固形分濃度が12重量%であるカソード

触媒塗料(溶剤中のプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテルの重量比が30重量%)を作製した。

次に、触媒塗料中の上記有機溶媒の重量比率が35重量%であるカソード触媒塗料を以下のようにして作製した。

高分子電解質分散液の投入、プラネタリーブレードによる混練処理までは上記と同様の手順で行った後、プロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル235gを2回に等分して投入し、投入後の各回ともプラネタリーブレードの回転速度を50rpmとして10分間混練処理を行った。

その後、さらに水259g、プロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル118gを2回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を50rpmとして10分間混練処理を行い、固形分濃度が12重量%であるカソード触媒塗料(溶剤中のプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテルの重量比が35重量%)を作製した。

上記のように作製したカソード触媒塗料を用い、実施例1と同様に、MEAを作製する際にカソード触媒層に発生した亀裂占有率と、得られたMEAを用いて単セルを作製した場合の電池特性の評価を行った。実施例1における結果(溶剤中のプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテルの重量比が60重量%)も含め、上記特性評価結果を表2に示す。

(表2)

有機溶媒 の比率(%)	触媒層 亀裂占有率 (%)	初期放電電圧 (相対値) (%)	5000時間後 放電電圧 (相対値) (%)
60	10	109	110
40	50	105	105
35	75	99	99
30	80	98	97

表2に示すように、触媒塗料の溶剤として、20℃における蒸気圧が1.06kPa(8mmHg)以下である有機溶剤(プロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル)を40重量%以上含む溶剤を用いた場合に、高分子電解質層上に積層されたカソード触媒層の亀裂占有率が低減し、電池特性が向上していることがわかる。

(実施例3)

実施例2における、触媒塗料の溶剤としてプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテルを40重量%含む溶剤を用いたカソード触媒塗料について、触媒塗料作製プロセスにおける最初の混練工程である硬練りの際に、固形分濃度を20重量%および17重量%とした触媒塗料を作製し、実施例1と同様の評価を行った。

固形分濃度が20重量%であるカソード触媒塗料は、硬練りの際に、白金を50重量%担持したカーボン粉末(田中貴金属工業(株)製 TEC10E50E)100gに、イオン交換水400gを加えることで作製した。その他の工程は、実施例2における溶剤中のプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテルの重量比が40重量%であるカソード触媒塗料作製の方法と同じである。ただし、実施例2に示した方法のうち、最後の投入を、「水312gおよびプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル84gを2回に等分して投入」の代わりに、「水54gおよびプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル93gを2回に等分して投入」に変更した。

また、固形分濃度が17重量%であるカソード触媒塗料は、同様に、硬練りの際に、白金を50重量%担持したカーボン粉末(田中貴金属工業(株)製 TEC10E50E)100gに、イオン交換水488gを加えることにより作製した。ここでも、実施例2に示した方法のうち、最後の投入を、「水312gおよびプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル84gを2回に等分して投入」の代わり

に、「プロピレングリコール n -ブチルエーテル59gを2回に等分して投入」に変更した。

上記のように作製したカソード触媒塗料を用いて、実施例1と同様に、MEAを作製する際にカソード触媒層に発生した亀裂占有率と、得られたMEAを用いて単セルを作製した場合の電池特性の評価を行った。実施例2における結果(硬練りの際の固形分濃度が30重量%)も含め、上記特性評価結果を表3に示す。

また、上記のように作製したカソード触媒塗料それぞれに対して、せん断粘度を測定し、本実施例で用いる高分子電解質塗料(パーフルオロエチレンスルホン酸の23.5重量%分散液)のせん断粘度との比を求めた。せん断粘度は、温度25℃、せん断速度 1s^{-1} において、コーンプレート型粘度計(レオメトリックサイエンティフィック社製 RFS11)により測定した。上記高分子電解質塗料のせん断粘度は、 $0.7\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。

上記せん断粘度比は、カソード触媒塗料のせん断粘度測定値と、高分子電解質塗料のせん断粘度測定値とを比較し、大きい方の値を小さい方の値で除した数値(以下、B値)で表現する。なお、本実施例においては、すべて、カソード触媒塗料のせん断粘度の方が大きい値となった。

上記のように求めた、各カソード触媒塗料のB値を、併せて表3に示す。

(表3)

固形分濃度 (%)	B値	触媒層 亀裂占有率 (%)	初期放電電圧 (相対値) (%)	5000時間後 放電電圧 (相対値) (%)
30	21	50	105	105
20	25	52	104	104
17	40	65	100	100

表3に示すように、硬練りを固形分濃度20重量%以上で行ったカソード触媒塗料を用いたMEAの方が、カソード触媒層における亀裂の発生がより抑制され、電池特性もより向上していることがわかる。また、硬練り時の固形分濃度が大きいほど、触媒の分散性が向上し、低せん断速度における触媒塗料の粘度が低減すると考えられ、高分子電解質塗料との粘度比が小さくなっている。表3に示すように、触媒塗料と高分子電解質塗料との粘度比を示すB値が25以下の場合に、カソード触媒層における亀裂の発生が抑制され、電池特性が向上している。

(実施例4)

本実施例では、上記B値のさらなる検討を行うため、高分子電解質塗料に増粘剤を添加することで高分子電解質塗料の粘度を変化させるテストを行った。

増粘剤として、重合度2000のポリビニルアルコールを5重量%または7重量%、もしくは、重合度200のポリビニルアルコールを10重量%または13重量%含む4種類の高分子電解質塗料を準備した。高分子電解質塗料のベースは、上記の実施例でも用いたパーフルオロエチレンスルホン酸の23.5重量%分散液である。なお、用いたポリビニルアルコールのけん化度は、いずれも98.0mol%~99.0mol%の範囲である。

カソード触媒塗料には、実施例1で用いた、溶剤としてプロピレングリコールn-ブチルエーテルを40重量%含む触媒塗料を用い、実施例3と同様に、MEA作製の際のカソード触媒層亀裂占有率、単セルに組み込んだ場合の電池特性、および、B値について特性を評価した。その結果を、増粘剤を含有しない場合と併せて、表4に示す。なお、表4のB値に示す符号の「+」は、カソード触媒塗料のせん断粘度が、高分子電解質塗料のせん断粘度より大きいことを示し、「-」は、カソード触媒塗料のせん断粘度が、高分子電解質塗料のせん断粘度より小さいことを示す。

(表4)

増粘剤 重合度	増粘剤 含有比率 (%)	B値	触媒層 亀裂占有率 (%)	初期放電電圧 (相対値) (%)	5000時間後 放電電圧 (相対値) (%)
2000	10	1.2+	10	110	110
2000	13	1.2-	8	110	111
200	33	0.9-	8	105	105
200	35	1.2-	7	90	92
—	0	21+	50	105	105

表4に示すように、高分子電解質塗料が増粘剤を含むことにより、低せん断速度領域における高分子電解質塗料の粘度が上昇し、同様の領域におけるカソード触媒塗料の粘度との差が小さくなっていることがわかる。このとき、カソード触媒層の亀裂占有率が大幅に減少した(即ち、亀裂の発生が大幅に抑制された)MEAが得られていることがわかる。

また、B値をみると、相対的に下層となる高分子電解質塗料の粘度が大きい方が、カソード触媒層の亀裂発生抑制の効果が大きいことが分かる。

また、電池特性に関しては、増粘剤の含有率が33重量%以下とした場合、増粘剤を添加しない場合以上の特性が得られることが分かる。添加する増粘剤の量を増すと、カソード触媒層における亀裂発生が抑制されることにより電池特性向上の効果が働くが、同時に、高分子電解質層内に水素イオン伝導性を有しない増粘剤成分が増え、電池特性を低減させる効果が働くと推定される。

(実施例5)

本実施例では、高分子電解質塗料にゲル化剤を添加した場合のテストを行った。

ゲル化剤として、感温性ゲル化剤である、感温ゲル化性ラテックス(三洋化成工業製)を用いた。この材料を加熱していくと、温度55℃～75℃の範囲で液状からゲル状へと変化する。本実施例では、感温ゲル化性ラテックスの不揮発成分を5重量%、7重量%、30重量%、33重量%含む高分子電解質塗料について検討を行った。なお、ベースの高分子電解質塗料には、上記実施例で用いたパーフルオロエチレンスルホン酸の24%分散液を用いた。

カソード触媒塗料には、実施例1で用いた、溶剤としてプロピレングリコールn-ブチルエーテルを40重量%含む触媒塗料を用い、実施例1と同様にして、MEA作製の際のカソード触媒層亀裂占有率、単セルに組み込んだ場合の電池特性を評価した。その結果を、ゲル化剤を含有しない場合と併せて、表5に示す。

(表5)

感温性ゲル化 剤含有比率 (wt%)	触媒層 亀裂占有率 (%)	初期放電電圧 (相対値) (%)	5000時間後 放電電圧 (相対値) (%)
0	50	105	105
5	11	111	110
7	9	110	110
33	8	105	105
35	7	90	92

表5に示すように、高分子電解質塗料がゲル化剤を含むことにより、カソード触媒層の亀裂占有率が大幅に減少したMEAが得られていることがわかる。これは、カソード触媒塗料の溶剤が蒸発する前に高分子電解質塗料がゲル化するため、高分子電解質塗料層の収縮移動が抑制され、結果として、カソード触媒層での亀裂の発生が抑制されるためと考えられる。

また、ゲル化剤の含有率が33重量%以下の場合に、電池特性がより向上していることが分かる。実施例4における増粘剤と同様、添加するゲル化剤の量を増すと、カソード触媒層における亀裂発生が抑制されることにより電池特性向上の効果が働くが、同時に、高分子電解質層内に水素イオン伝導性を有しないゲル化剤成分が増えるため、ゲル化剤の含有率は、33重量%以下が好ましいといえる。

産業上の利用可能性

以上説明したところから明らかなように、本発明は、燃料電池の生産性と性能を著しく向上する燃料電池用膜電極接合体の製造方法、燃料電池用膜電極接合体の製造装置、及び膜電極接合体を提供することが出来る。

また、本発明は、生産性が高い燃料電池用膜電極接合体の製造方法、及び燃料電池用膜電極接合体の製造装置を提供することが出来る。

また、本発明は、第一の触媒層に形成された空隙内に電解質層の塗料が進入して電氣的性質が悪くなることがない燃料電池用膜電極接合体の製造方法、及び燃料電池用膜電極接合体の製造装置を提供することが出来る。

また、本発明は、電解質の原料となる塗料と第二の塗料の原料となる塗料とを同時に塗布しても、電氣的性質が悪くならない燃料電池用膜電極接合体の製造方法、及び燃料電池用膜電極接合体の製造装置を提供することが出来る。

また、本発明は、従来よりも膜電極接合体の内部抵抗がより低い膜電極接合体を提供することが出来る。

また、本発明は、触媒層における亀裂や、触媒層と高分子電解質層間の分離などの構造的な欠陥が少ない、発電特性の安定した燃料電池用膜電極接合体を得るための製造方法を提供することができる。また、上記製造方法により作製した燃料電池用膜電極接合体を用いることで、電池特性に優れた燃

料電池を得ることができる。また、上記電池特性に優れた燃料電池を実現する高分子電解質塗料を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 走行する基材上に、第1の塗料を塗布することにより第1の触媒層を形成する第1の触媒層形成工程と、

前記第1の触媒層がウェット状態の間に、第2の塗料を、前記第1の触媒層に塗布することにより電解質層を形成する電解質形成工程と、

前記電解質層を乾燥させる乾燥工程と、

第3の塗料を、乾燥された前記電解質層に塗布することにより第2の触媒層を形成する第2の触媒層形成工程とを備え、

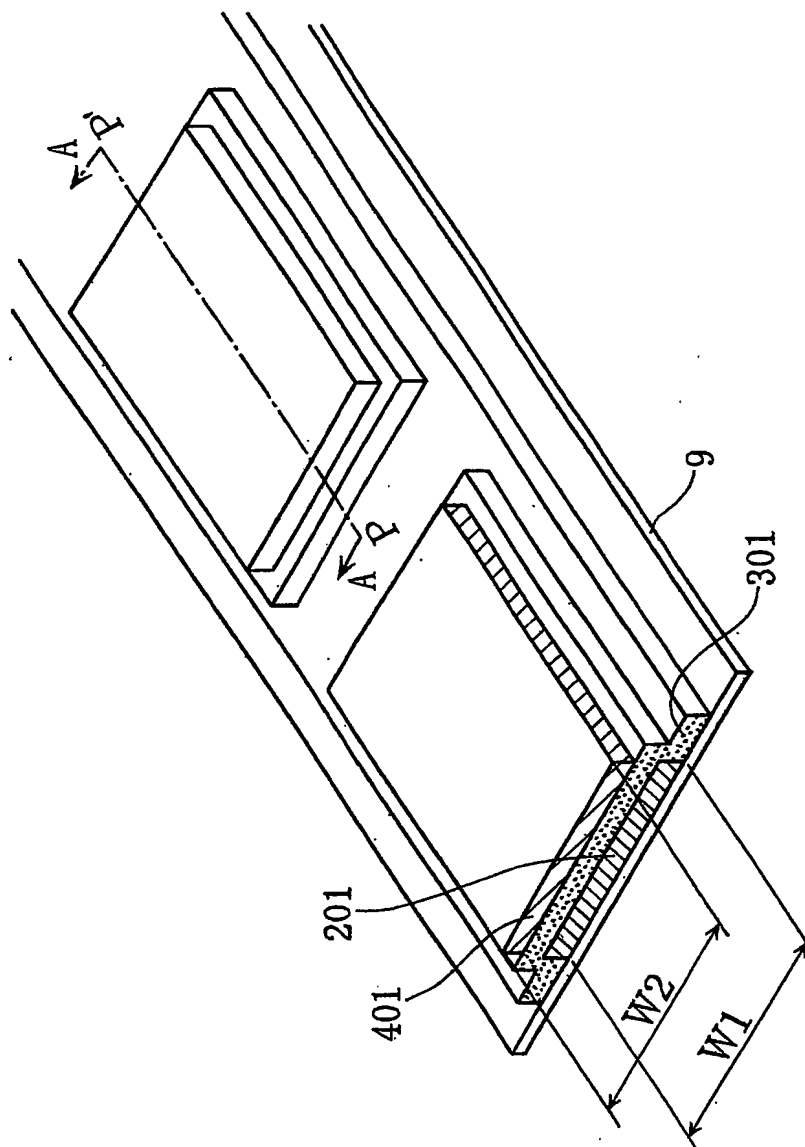
前記第1の触媒層及び前記第2の触媒層は、それぞれ水素極及び酸素極である、またはそれぞれ酸素極及び水素極である燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

2. 前記乾燥工程は、乾燥温度が20℃以上150℃以下の範囲である請求項1記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

3. 前記乾燥工程は、熱風出口部と前記電解質層との距離が10mm以上500mm以下の範囲にある請求項1または2に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

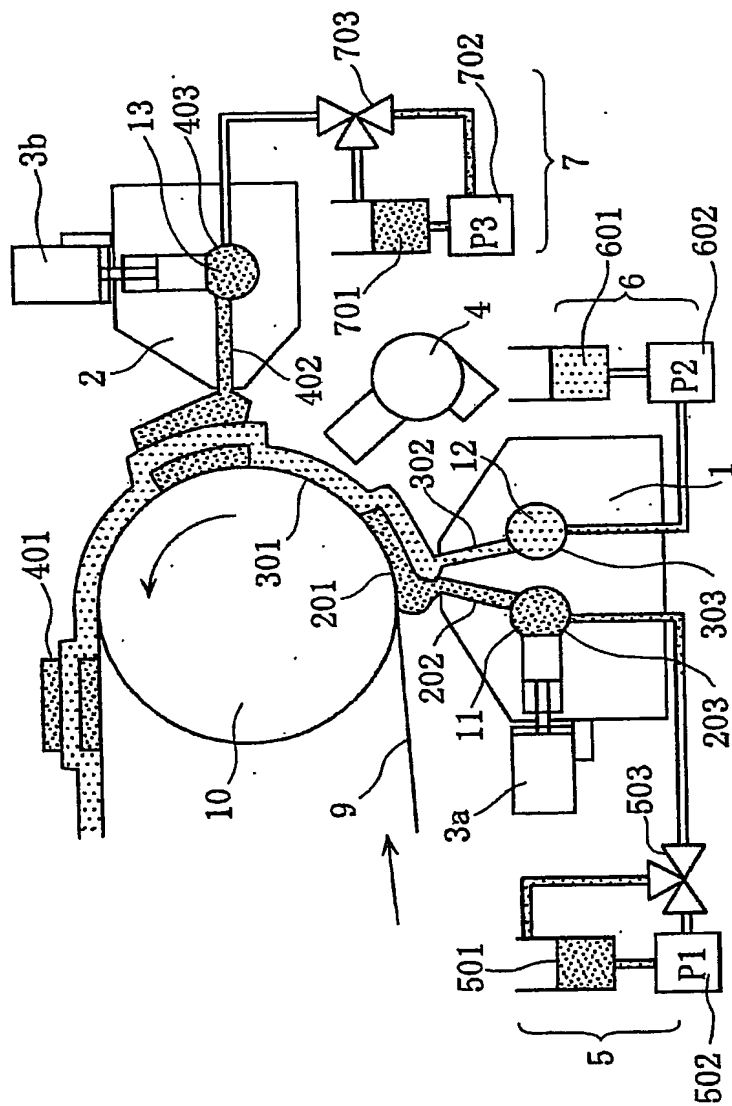
4. 前記乾燥工程は、前記熱風出口部から10mmの場所の熱風の流速が秒速1m以上20m以下の範囲にある請求項3記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

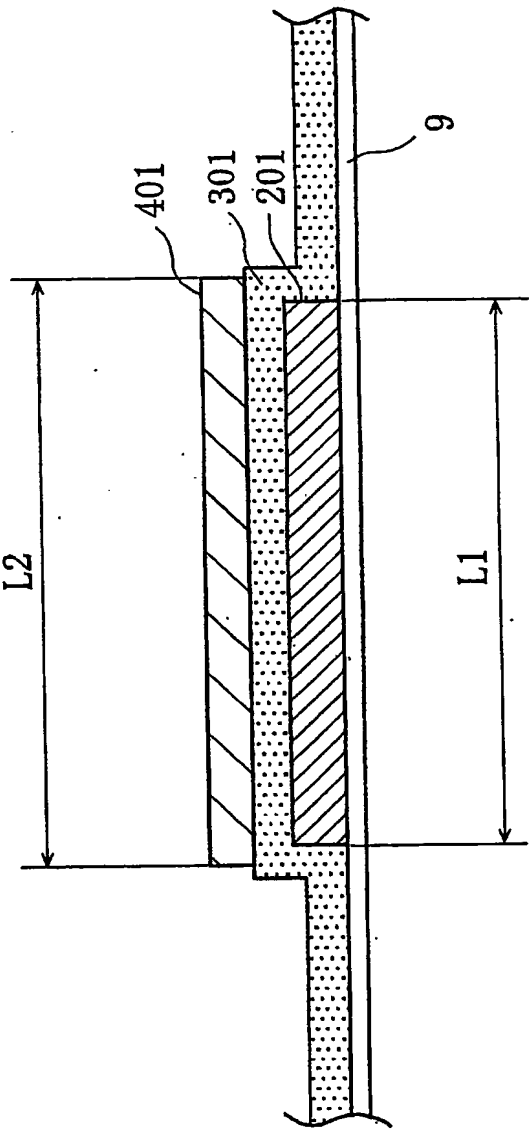
第1図



2/12

第2図

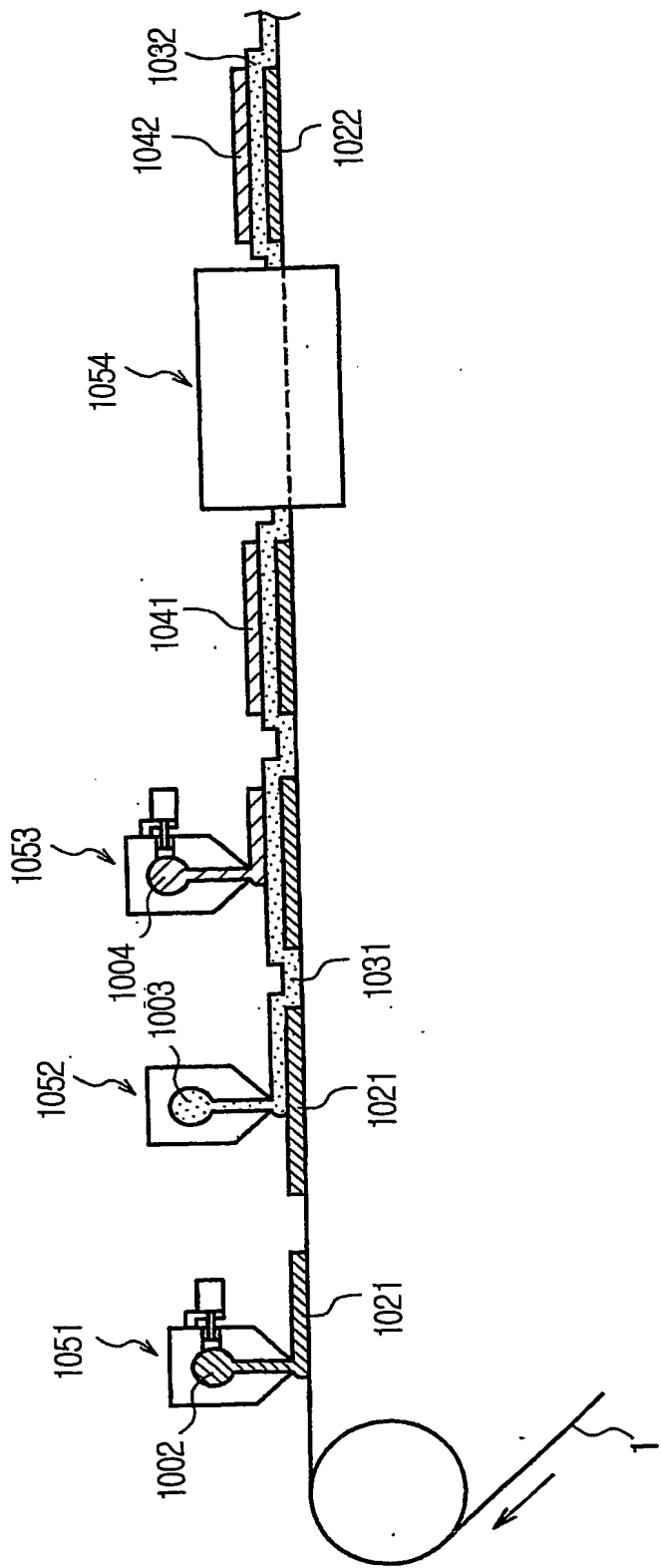




第3図

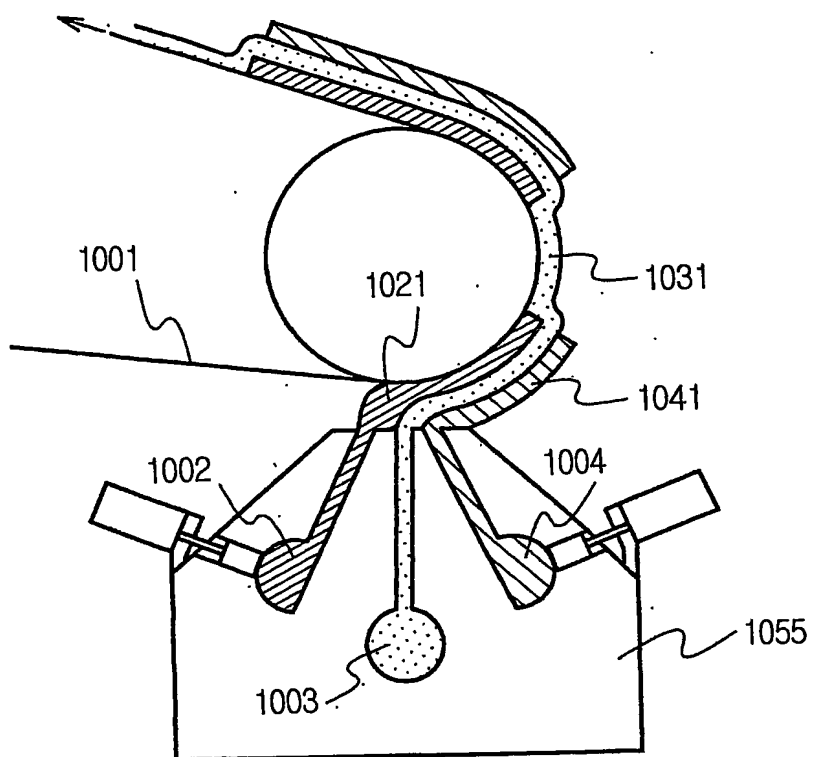
4/12

第 4 図

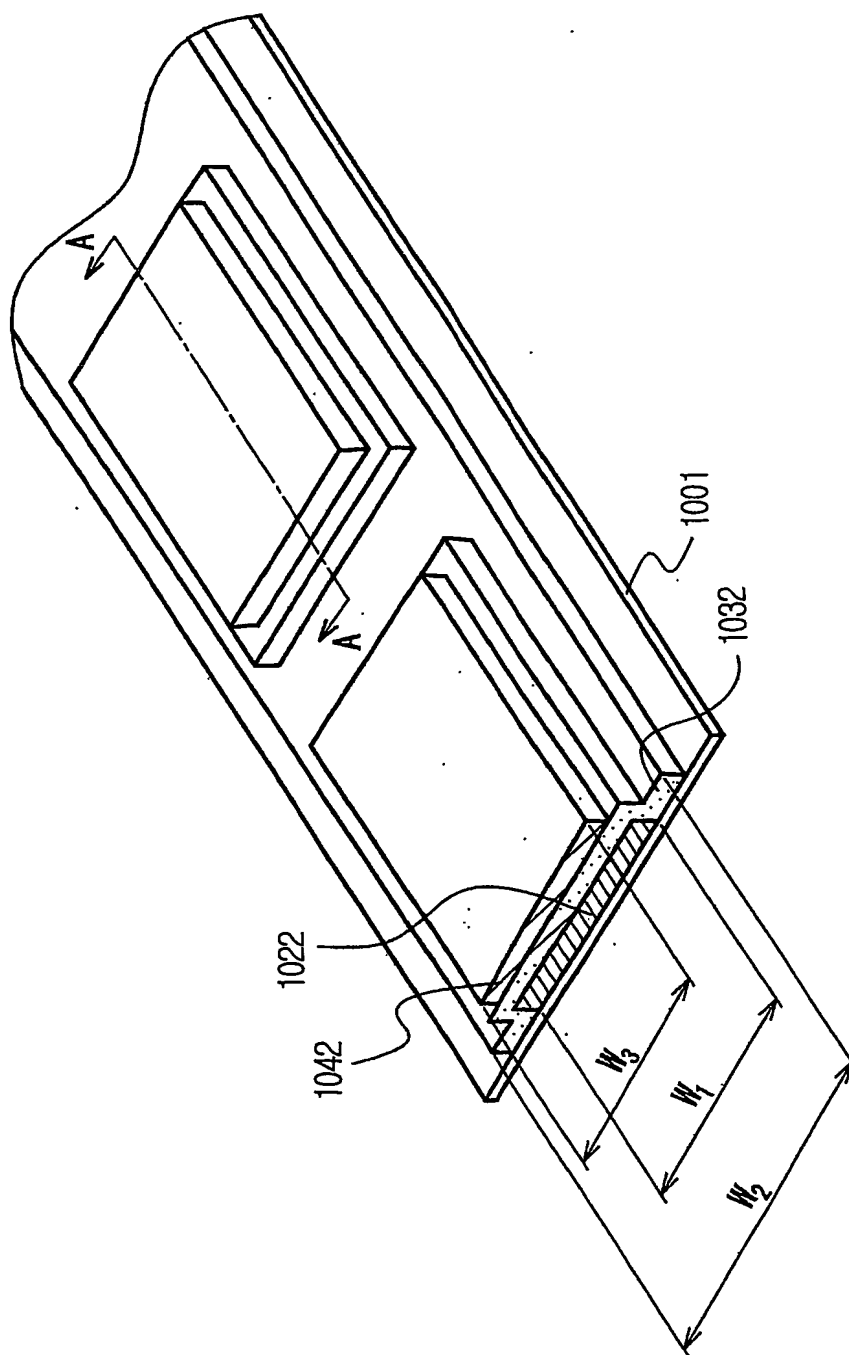


5/12

第 5 図



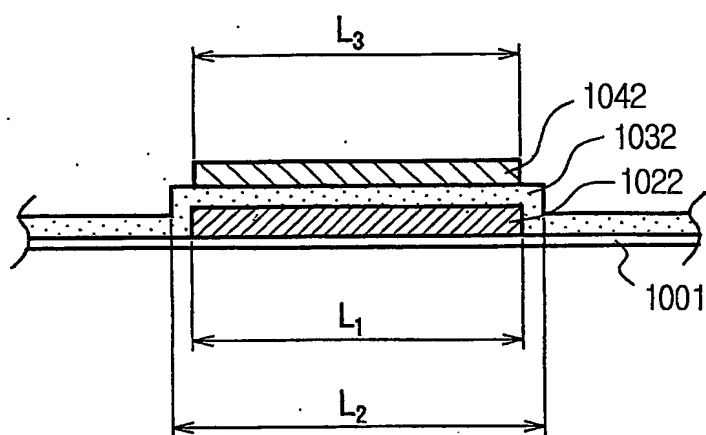
6/12



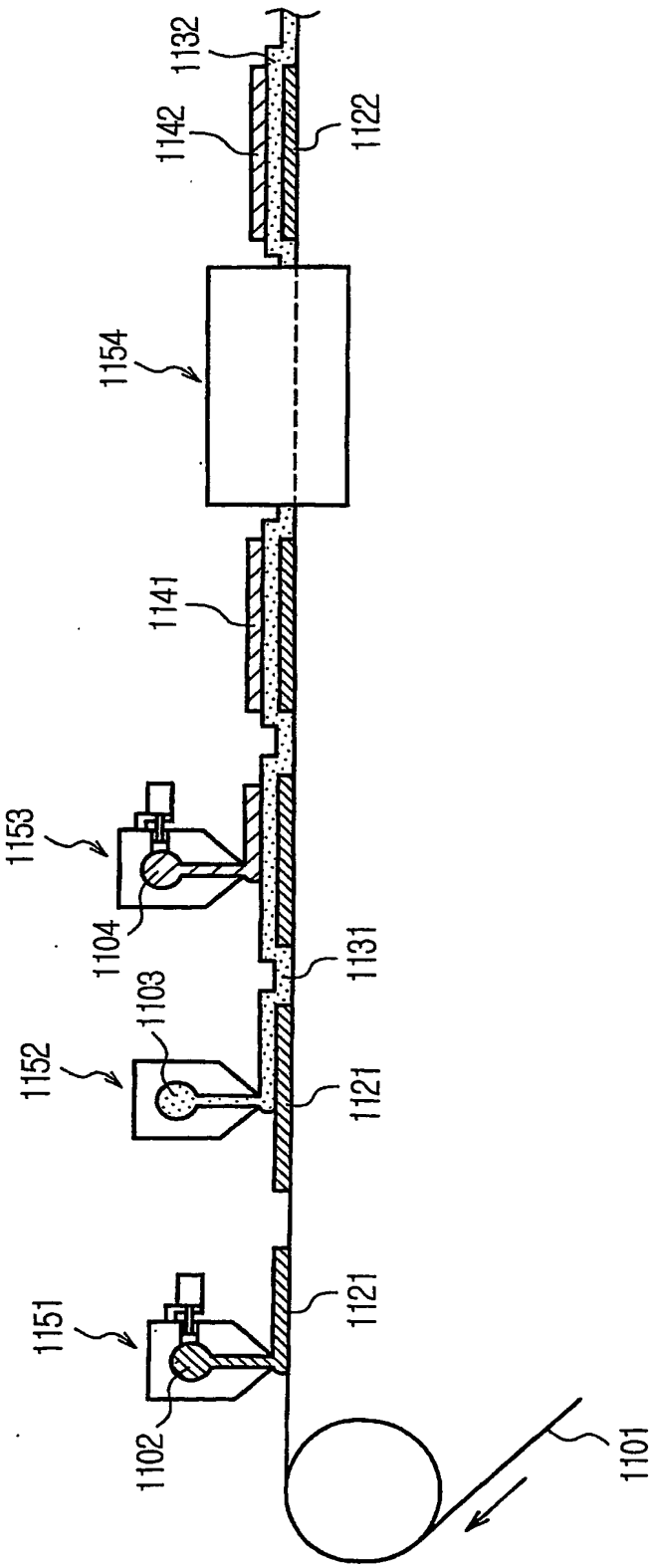
第 6 図

7/12

第 7 図

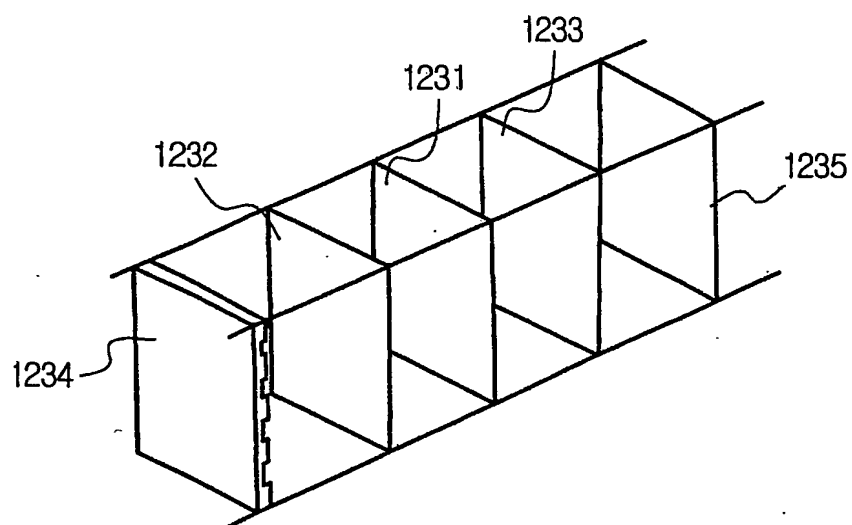


第 8 図



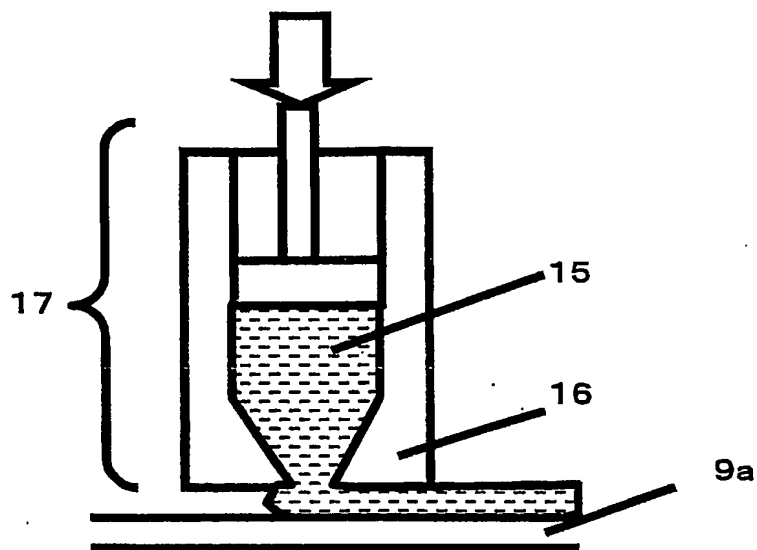
9/12

第 9 図

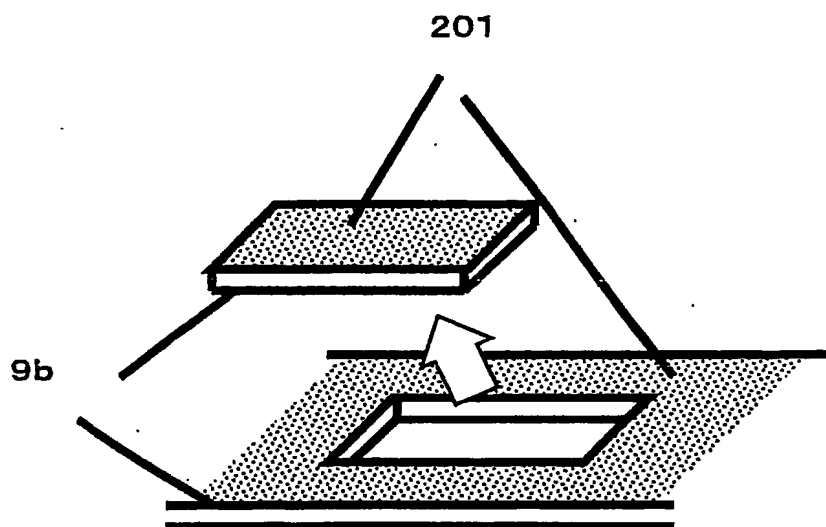


10/12

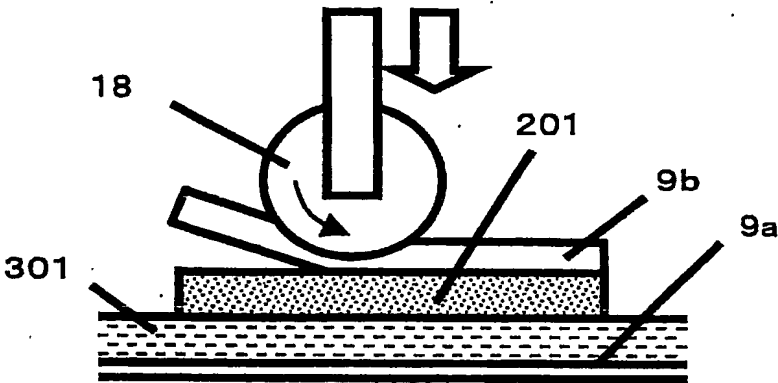
第 1 0 図



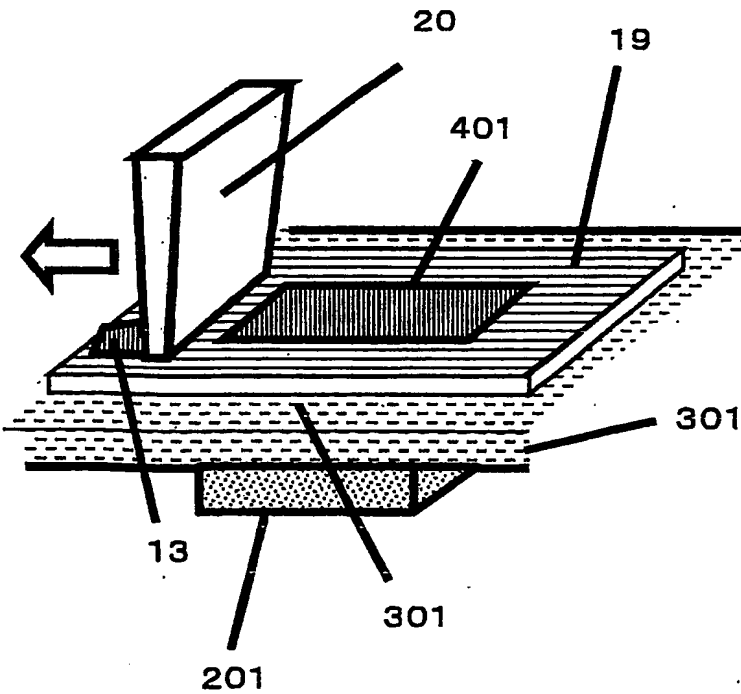
第 1 1 図



第 1 2 図

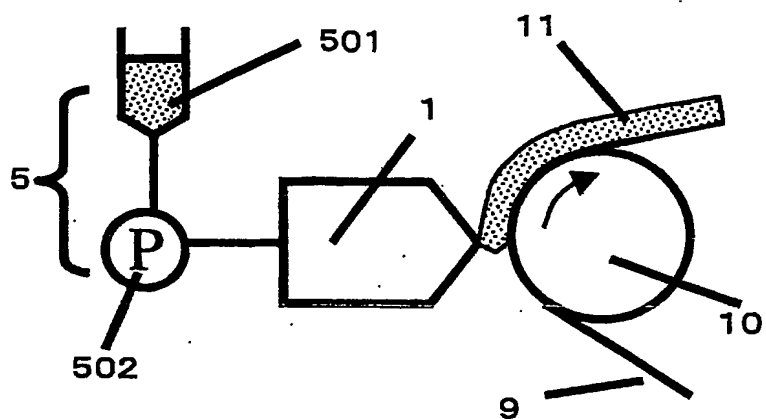


第 1 3 図

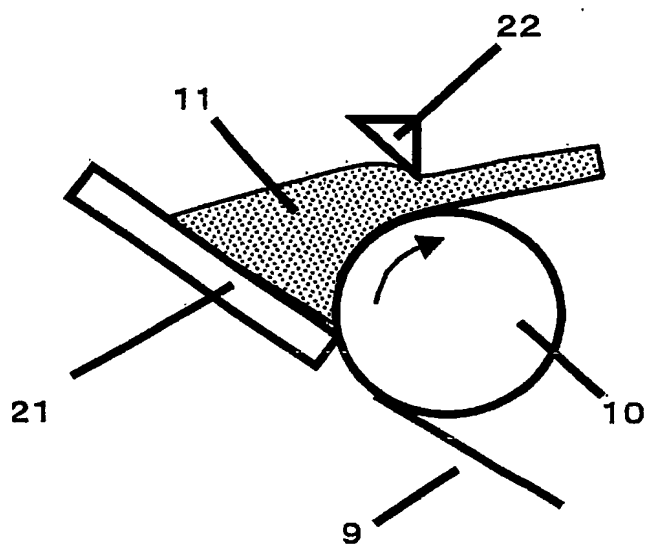


12/12

第 1 4 図



第 1 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ H01M8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/005371 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 January, 2002 (17.01.02), Fig. 2; page 15, lines 5 to 7; page 21, 1st line from the bottom to page 22, line 4 & EP 1229602 A1 Fig. 2; Par. No. [0039] & US 2002/144394 A	1-4
A	WO 02/058178 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 July, 2002 (25.07.02), & EP 1278260 A1 & US 2003/1582 A	1-4
A	EP 1198021 A2 (OMG AG. & CO. KG.), 17 April, 2002 (17.04.02), & CA 2358636 A & JP 14-184425 A	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
12 November, 2003 (12.11.03)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09511

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6291091 B1 (Ballard Power Systems Inc.), 18 September, 2001 (18.09.01), & JP 2002-500422 A	1-4
A	JP 2001-236971 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 31 August, 2001 (31.08.01), (Family: none)	1-4
A	WO 02/05372 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 January, 2002 (17.01.02), & EP 1304754 A & US 2003/13602 A	1-4
P,A	WO 2003-68320 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 March, 2003 (07.03.03), (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/005371 A (松下電器産業株式会社) 2002. 01. 17., Fig. 2, 第15頁第5~7行, 第21頁下から1行~第22頁第4行 & EP 1229602 A1, Fig. 2, [0039] & US 2002/144394 A	1-4
A	WO 02/058178 A (松下電器産業株式会社) 2002. 07. 25. & EP 1278260 A1 & US 2003/1582 A	1-4
A	EP 1198021 A2 (OMG AG & CO KG) 2002. 04. 17. & CA 2358636 A & JP 14-184425 A	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 11. 03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

4 X

9 2 7 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 6291091 B1 (Ballard Power Systems Inc.) 2001.09.18. & JP 2002-500422 A	1-4
A	JP 2001-236971 A (富士電機株式会社) 2001.08.31. (ファミリー なし)	1-4
A	WO 02/05372 A (松下電器産業株式会社) 2002.01.17. & EP 1304754 A & US 2003/13602 A	1-4
PA	WO 2003-68320 A (松下電器産業株式会社) 2003.03.07. (ファミリー なし)	1-4